

VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ DINITRONAFTALENŮ NA STŘÍBRNÉ TUHÉ AMALGAMOVÉ PASTOVÉ ELEKTRODĚ

JANA TVRDÍKOVÁ, ALEŠ DAŇHEL
a JIŘÍ BAREK

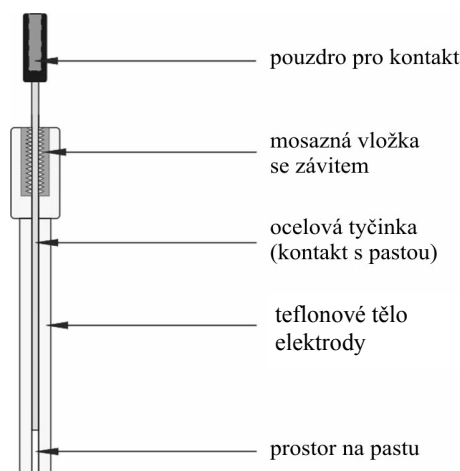
Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, UNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí, Albertov 6, 128 43 Praha 2
tvrdikova22@seznam.cz

Úvod

Nitrované polycyklické aromatické uhlovodíky (NPAH) jsou významnou skupinou genotoxických polutantů. Vznikají zejména při spalovacích procesech ve stacionárních zdrojích, dieslových a benzinových motorech nebo fotochemickou reakcí PAH s oxidy dusíku (NO_x)¹. Do této skupiny patří také stanovené látky 1,3-dinitronaftalen (1,3-DNN), 1,5-dinitronaftalen (1,5-DNN) a 1,8-dinitronaftalen (1,8-DNN)². Vzájemná poloha nitroskupin ovlivňuje nejenom jejich fyzikální vlastnosti (např. rozpustnost, teplotu tání), ale také jejich genotoxicitu a elektrochemické chování. Schopnost odčerpávat elektrony z konjugovaného systému zvyšuje elektronovou hustotu na těchto skupinách (tzv. záporný mezomerní efekt), a jsou tak snadno elektrochemicky redukovatelné. Vyšší elektronová hustota na nitroskupině má mimo jiné, ve srovnání s nepolárním naftalénem, za následek vyšší polaritu 1,8-DNN a 1,3-DNN. Nejméně polární je díky symetrické poloze nitroskupin 1,5-DNN, což způsobuje jeho nižší rozpustnost v polárních rozpouštědlech a s tím související omezení při jeho stanovení. Pozice nitroskupin DNN má také vliv na jejich mutagenitu a orgánovou specificitu, což dokazuje vyšší mutagenní aktivita 1,5-izomeru v porovnání s méně aktivním 1,8-izomerem^{3,4}. Studované DNN lze stanovit metodami spektrometrickými, separačními či elektrochemickými, viz např.^{5,6}.

Rtuť je zřejmě doposud nejvýhodnější elektrodový materiál pro voltametrické a polarografické stanovení založené na katodické redukci⁷. Práce se rtuťí je však s ohledem na její toxicitu omezena legislativou Evropské unie⁸, a proto je rtuť nahrazována jinými netoxickými materiály.

Stříbrný amalgam je vhodným netoxickým elektrodovým materiálem pro konstrukci nových typů elektrod a představuje možnou náhradu toxické rtuťi. Pevné amalgamové elektrody mají dobrou mechanickou stabilitu, jednoduchou manipulovatelnost a také potenciálové okno srovnatelné s visící rtuťovou kapkovou elektrodou (HMDE)⁹. Hlavní nevýhodou stříbrných pevných amalgamových elektrod (AgSAE) je především jejich častá pasivace způsobená znečištěním elektrodového povrchu složkami analyzovaného roztoku či produkty elektrodové reakce. Tento problém je řešen pravidelným mechanickým



Obr. 1. Schéma stříbrné tuhé amalgamové pastové elektrody (AgSA-PE)

a elektrochemickým čištěním elektrodového povrchu¹⁰.

Nově vyvinutá stříbrná tuhá amalgamová pastová elektroda (AgSA-PE, viz obr. 1) poskytuje novou možnost stanovení elektrochemicky redukovatelných sloučenin moderními voltametrickými metodami. Hlavní výhodou je snadné obnovení jejího elektrodového povrchu (otřením amalgamové pasty), jako je tomu v případě uhlíkových pastových elektrod, a předpokládá se možnost modifikace amalgamové pasty příměsími (např. cyklodextriny). Potenciálové okno AgSA-PE je sice užší než potenciálové okno AgSAE či HMDE, je však stále dostatečně široké pro katodickou redukci mnoha elektroaktivních látek. AgSA-PE dále poskytuje dobrou reprodukovatelnost signálu a limity detekce srovnatelné s jinými pevnými elektrodami. Již dříve bylo nalezeno optimální složení připravených past ze stříbrného pevného amalgamového prášku ($\text{Hg}/\text{Ag} = 50:50; 60:40; 70:30$ (w/w)) a použitých pastovacích kapalin (parafinový, minerální, silikonový olej a trikresylfosfát)¹¹, ze kterých právě stříbrný amalgam $\text{Hg}/\text{Ag} = 60:40$ (w/w) smísen s parafinovým olejem (20:1 (w/w)) vykazoval optimální vlastnosti.

Experimentální část

Reagencie

Zásobní roztoky studovaných DNN o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ byly připraveny rozpuštěním 0,02183 g studovaného DNN (Sigma-Aldrich) ve 100 ml methanolu. Roztoky o nižších koncentracích byly připravovány přes-

ným ředěním zásobního roztoku uvedeným rozpouštědlem. Všechny roztoky byly uchovány ve skleněných nádobách. UV/VIS spektrofotometrií bylo zjištěno, 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 (99,8%), kyselina fosforečná (85%), hydroxid sodný a methanol (MeOH, 99,8%) – byly čistoty p.a. (Lach-Ner s.r.o., Neratovice, ČR).

Brittonovy-Robinsonovy (BR) tlumivé roztoky o příslušném pH byly připraveny smísením 0,2 mol l⁻¹ NaOH s roztokem obsahující směs kyseliny borité, fosforečné a octové, každé o koncentraci 0,04 mol l⁻¹. Pro přípravu BR pufru byla používána deionizovaná voda (Milli-Q plus systém, Millipore, USA).

Na přípravu amalgamových past byl použit amalgamový prášek připravený smísením kovové rtuti (99,999%, Polarografie, Praha) a práškového stříbra (2–3,5 μm; ≥ 99,9%; Sigma-Aldrich) v poměru 60:40 (w/w) v zubařském amalgamatoru (Dentomat compact, Degussa, Brazílie) a rozetřený v achátové misce na jemý prášek. Ten byl pak smísen s parafinovým olejem (*Paraffinum liquidum*, ČSL) v poměru 20:1 (w/w).

Kyslík byl z roztoku odstraněn probubláním dusíkem čistoty 4.0 (Linde, Praha).

Aparatura

Byla použita aparatura Eco-Tribo Polarograph se softwarem PolarPro verze 5.1 (Polaro-Sensors, Praha) v tříelektrodovém zapojení s referenční argentchloridovou elektrodou (3M KCl, Ag | AgCl). Jako pomocná elektroda byla použita platinová drátková elektroda (obě Monokrystaly, Turnov). Stříbrná tuhá amalgamová pastová elektroda (AgSA-PE) s pastou obsahující stříbrný amalgamový prášek a parafinový olej byla použita jako pracovní elektroda (vnitřní průměr 1,70 mm). Software pracoval v operačním systému Windows XP (Microsoft Corporation, USA).

Přesné hodnoty pH tlumivých roztoků byly měřeny digitálním pH-metrem Jenway 4330 (Jenway, Chelmsford, Velká Británie) s kombinovanou skleněnou elektrodou. pH-metr byl kalibrován standardními vodními pufrů za laboratorní teploty. Takto změřené formální hodnoty pH ve smíšeném prostředí vodný roztok základního elektrolytu-methanol (1:1) jsou dále označovány pH^f.

Pracovní postupy

Při voltametrických měřeních bylo do 10 ml odměrných baněk odměřeno potřebné množství zásobního roztoku DNN, přidán MeOH do celkového objemu 5 ml a doplněno BR pufrům po rysku. Analyzovaný roztok byl zbaven kyslíku probubláním dusíkem, který byl před vstupem do polarografické nádoby veden promývačkou plynů obsahující směs MeOH-voda o stejném poměru jako analyzovaný roztok (t.j. 1:1). Všechna měření byla prováděna za laboratorní teploty. Při DPV byla použita rychlost polarizace 20 mV s⁻¹, výška pulsu –50 mV a šířka pulsu 100 ms.

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.

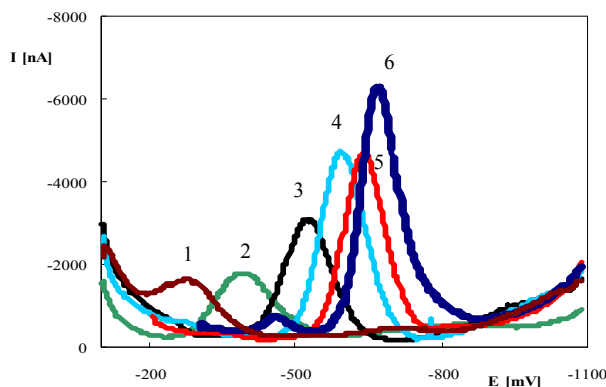
Mez stanovitelnosti (LOQ) byla vypočítána podle IUPAC pomocí vztahu $LOQ = 10\sigma/a$, kde σ je směrodatná odchylka jedenácti po sobě jdoucích měření při koncentraci 2 μmol l⁻¹, a a je směrnice kalibrační závislosti v rozmezí 2–10 μmol l⁻¹.

Výsledky a diskuse

Vliv pH na DPV studovaných látek na AgSA-PE

Nejprve byl proměřen vliv pH na DP voltamogramy studovaných látek na AgSA-PE (pro ilustraci viz obr. 2). Bylo zjištěno, že 1,3-DNN poskytuje v celé oblasti pH dva píky, kde první pík odpovídá čtyřelektronové redukci jedné nitroskupiny na hydroxylaminoskupinu a druhý pík odpovídá analogické redukci druhé nitroskupiny. Se zvyšujícím se pH nedochází k výraznému posunu potenciálového okna k negativnějším potenciálům, ale pouze k posunu signálu 1,3-DNN k negativnějším potenciálům. V případě 1,5-DNN je situace analogická na rozdíl od 1,8-DNN, který poskytuje v celé oblasti pH pouze jeden pík, protože dochází pravděpodobně k redukci obou nitroskupin na hydroxylaminoskupiny současně.

Jako optimální bylo zvoleno prostředí BR pufr : MeOH (1:1) o pH pufru 6,0 (pH^f 6,9) pro 1,3-DNN, pH pufru 12,0 (pH^f 12,3) pro 1,5-DNN a pH pufru 8,0 (pH^f 8,7) pro 1,8-DNN. Volba byla provedena z hlediska výšky a snadné vyhodnotitelnosti píků a jejich konstantnosti při opakovaných měřeních.

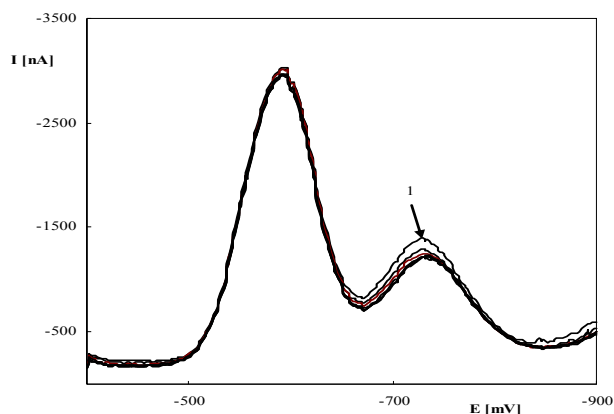


Obr. 2. DP voltamogramy 1,8-DNN ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol l⁻¹) na AgSA-PE v prostředí BR pufr-MeOH (1:1) o pH^f: (1) 2,7; (2) 4,6; (3) 6,9; (4) 8,7; (5) 10,5; (6) 12,3

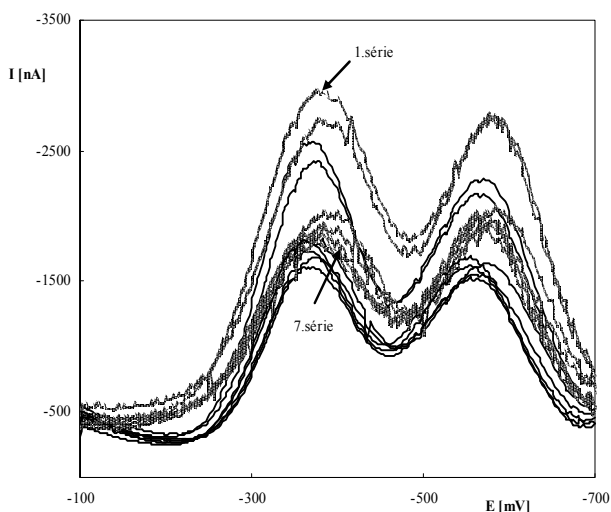
Stabilita signálu

Byla změřena série osmnácti následných měření studovaných DNN ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) ve výše uvedeném optimálním prostředí na AgSA-PE bez její elektrochemické regenerace (ta – na rozdíl od m-AgSAE či p-AgSAE – nemá vliv na stabilitu signálu) a bez otírání amalgamové pasty (pro ilustraci viz obr. 3).

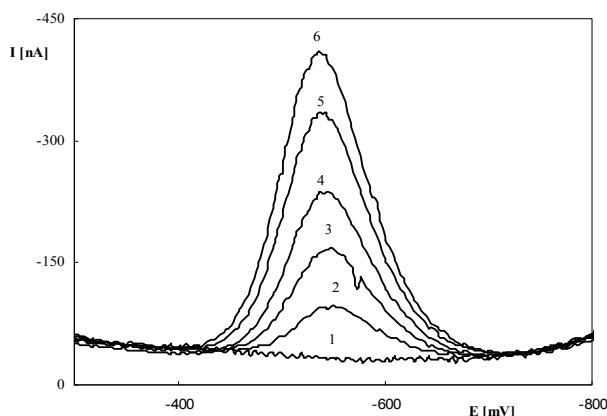
V případě osmnácti následných měření bez otírání amalgamové pasty byla u všech látek a všech pozorovaných píků prokázána stabilita signálu s RSD do 5 %. Při otírání amalgamové pasty mezi sériemi pěti následných měření (viz obr. 4) je stabilita signálu obou píků s RSD



Obr. 3. DP voltamogramy pro osmnáct následných měření 1,5-DNN ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) na AgSA-PE ve směsi MeOH-BR pufr o pH 12,0 (1:1); znázorněna je každá třetí křivka



Obr. 4. DP voltamogramy sedmi serií při otírání amalgamové pasty po pěti následných měřeních 1,3-DNN ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) na AgSA-PE ve směsi MeOH-BR pufr o pH 6,0 (1:1); znázorněna je vždy první (tečkovaná čára) a poslední (plná čára) křivka dané série



Obr. 5. DP voltamogramy 1,8-DNN na AgSA-PE v prostředí MeOH-BR pufr o pH 8,0 (1:1); $c(1,8\text{-DNN}) [\mu\text{mol l}^{-1}]$: (1) 0 (základní elektrolyt); (2) 2; (3) 4; (4) 6; (5) 8; (6) 10

v rozmezí 20–30 %. K většímu rozdílu hodnot mezi jednotlivými sériemi měření při otírání pasty dochází v důsledku odlišné distribuce elektroaktivních částic na nově získaném povrchu elektrodového materiálu (pasty). Tento jev je zřejmě způsoben malou jednotností velikosti částic amalgamového prášku. Na řešení problému nejednotnosti velikosti částic se stále pracuje. Měření je tedy lepší provádět na jednom povrchu elektrody a nedoporučuje se zahrnovat první měření na novém povrchu pasty, které většinou bývá odlehle.

Kalibrační závislosti

V prostředí MeOH-BR pufr o zvoleném optimálním pH (1:1) byly naměřeny DP voltamogramy bez otírání amalgamové pasty v závislosti na koncentraci studovaných látek (pro ilustraci viz obr. 5). Parametry kalibračních přímků jsou shrnuty v tab. I.

Tato práce byla finančně podporována Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy (projekt LC 06035, MSM 0021620857 a RP 14/63).

LITERATURA

1. Barek J., Bencko V., Cvačka J., Mejstřík V., Slámová A., Švagrová I., Zima J.: Chem.Listy 91, 871 (1997).
2. Daňhel A., Pecková K., Čížek K., Barek J., Zima J., Yosypchuk B., Navrátil T.: Chem.Listy 101, 144 (2007).
3. Lewis R. J. Sr.: *Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials*, 11. vydání, str.1483. John Wiley & Sons, New York 2004. Online verze přístupná na: http://knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=1332&VerticalID=0, staženo 21.11.2009.

Tabulka I

Parametry kalibračních přímek pro stanovení studovaných DNN pomocí DPV na AgSA-PE v prostředí BR pufr-MeOH (1:1)

Látka (pH pufru)	Pík	Koncentrace [$\mu\text{mol l}^{-1}$]	Směrnice [nA L μmol^{-1}]	Úsek [nA]	R ²	LOQ [$\mu\text{mol l}^{-1}$]
1,3-DNN (pH pufru 6,0)	1	20–100	–45,1	–188	0,9856	–
	2	20–100	–35,0	138	0,9956	–
	1	2–10	–38,5	41,7	0,9865	1
	2	2–10	–15,4	23,6	0,9941	3
1,5-DNN (pH pufru 12,0)	1	20–80	–70,7	400	0,9812	–
	2	20–100	–14,2	–37,1	0,9962	–
	1	2–10	–51,0	–54,6	0,9753	2
1,8-DNN (pH pufru 8,0)	2	2–10	–16,5	–26,8	0,9872	2
	1 ^a	20–100	–27,2	–248	0,9869	–
	1 ^a	2–10	–38,5	25,8	0,9977	1

^a Látka poskytuje pouze jeden pík

- Gangolli S.: *Dictionary of Substances and Their Effects*, 3. elektronické vydání, Royal Society of Chemistry, London 2005. Online verze přístupná na: http://knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=527&VerticalID=0, staženo 21.11.2009.
- Shanmugam K., Barek J., Zima.: *Chem. Anal. (Warsaw)* 49, 765 (2004).
- Shanmugam K., Barek J., Zima.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 69, 2021 (2004).
- Vyskočil V., Barek J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 39, 173 (2009).
- URL: http://www.europarl.eu.int/meetdocs/2004_2009/documents/pr/585/585664/585664cs.pdf, staženo 22.10.2009.
- Yosypchuk B., Barek J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 39, 189 (2009).
- Barek J., Fisher J., Navrátil T., Pecková K., Yosypchuk B.: *Sensors* 6, 445 (2006).
- Daňhel A., Yosypchuk B., Vyskočil V., Barek J.: *6th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry, Foz do Iguaçu, Brazil, 16 – 19 March 2008*, Book of Abstracts, str. 131.