

ZPŮSOB VOLBY ZÁKLADNÍHO ELEKTROLYTU PRO VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ TRICHLORBIFENYLŮ NA ZÁKLADĚ MĚŘENÍ POVRCHOVÝCH TLAKŮ

KAREL BOJDA a JANETTE KACÍROVÁ

Ústav ochrany životního prostředí, Doubravice 41, 533 53 Pardubice 19, e-mail: Jankar@pha.pvtmet.cz

Došlo dne 10.X.1999

Klíčová slova: polychlorované bifenylly, voltametrie, mezifázová aktivita

Úvod

Trichlobifenylly (TCB) patří k nejrozšířenějším polychlorovaným bifenylům a tvoří dominantní složku u nás do roku 1984 vyráběného Deloru 103, který je od roku 1980 v ČR a SR zařazen mezi podezřelé chemické karcinogeny¹. TCB vzhledem k rozsahu dřívějších aplikací patří mezi nejčastěji sledované kontaminanty životního prostředí². Vedle běžně užívaných chromatografických metod² se pro jeho analýzu (i když někdy jen na orientační úrovni), vzhledem ke své dostupnosti a operativnosti, prosazují metody elektrochemické, např. s využitím adsorpční rozpouštěcí voltametrie³⁻⁷. Z literatury je známo⁵, že významnou roli hraje u těchto technik volba prostředí základního elektrolytu. Tento vliv je důsledkem popsaných souvislostí mezi mezifázovým chováním a adsorpční rozpouštěcí voltametrií či tenzometrií⁵⁻⁹ (AdSV/AdST). Podstatou elektrosorpce a AdSV/AdST TCB jsou zejména adsorpční interakce silně adsorptivních TCB s povrchem obnovované elektrody, uplatnění relativních adsorpčních koeficientů složek přítomných v roztoku, mezičásticové interakce na elektrodovém mezifázovém rozhraní, tvorba adsorbovaných filmů apod. Významnou roli hraje tudíž otázka obnovitelnosti použité elektrody. Vhodnou elektrodou se v praxi ukázala obnovovaná rtuťová kapková elektroda¹⁰⁻¹², zejména její novější verze¹³⁻¹⁵. Publikované výsledky ukazují, že lze dnes mezifázová měření na elektrodovém rozhraní rtuť/roztok využít i pro optimalizaci podmínek analýzy povrchově aktivních látek^{5,6,16,17}.

Cílem tohoto sdělení je popsat obdobný postup využití takových mezifázových měření pro nalezení optimálních podmínek stanovení PCB s využitím adsorpční voltametrie.

Experimentální část

Pro měření povrchových tlaků byla využita elektrokapilární aparatura popsaná^{5,6,16} s vřetenovitými kapilárami^{5,10,16}, jako pracovní elektroda sloužila rtuťová kapková elektroda, jako referentní nasycená rtuťová kalomelová elektroda SKE a jako pomocná Pt-elektroda. Voltametrie TCB byla prováděna s využitím počítačového Eko-Tribo polarografu PC-ETP fy Polarosensors Praha, vzorky TCB (Delor 103) byly získány z n.p. Chemko Strážské, všechny roztoky byly připravované z che-

mikálií čistoty p.a. a z dvakrát destilované vody, měření byla prováděna při laboratorní teplotě 293,15 K.

Pracovní postup

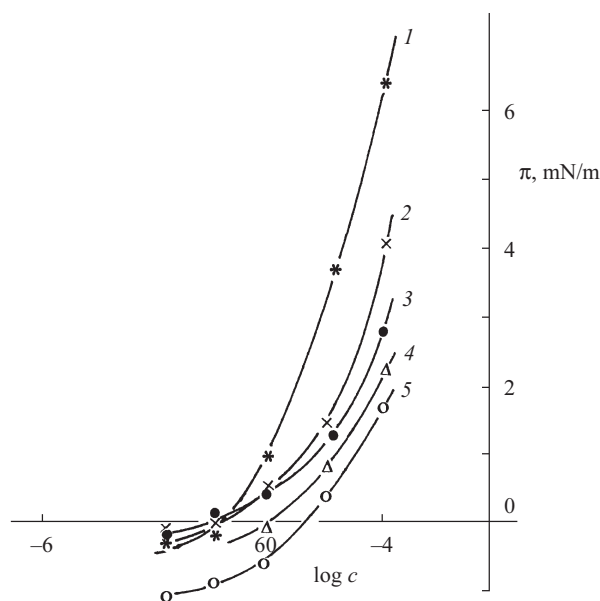
Do měrné nádoby umístíme 10 ml testovaného základního elektrolytu, zasuneme měrnou rtuťovou kapkovou elektrodu RKE, referentní nasycenou kalomelovou elektrodu SKE a popř. pomocnou platinovou Pt-elektrodu. Po vyublání roztoku dusíkem po dobu 5 min se nastaví potenciál RKE na hodnotu $-0,5$ V vs. SKE. Poté se zaznamenává závislost změny doby kapky Δt_k na koncentraci přidávaného TCB a po přepočtu^{6,8,16,17} Δt_k na odpovídající hodnoty povrchových tlaků π podle výrazu $\pi = (425,6/40,5) \cdot \Delta t_k$ (za předpokladu, že při $E = -450$ mV vs. SKE činí $t_k = 40,5$ s) se vynáší závislosti $\pi - \log c$.

Výsledky a diskuse

Řešení zmíněného postupu, obdobného popsanému již v knize^{5,6} vycházelo z teorie mezifázových elektrokapilárních měření^{5,6,16}; pro roztoky elektrolytů obsahující povrchově aktivní látku jako jsou TCB platí pro změnu povrchového napětí rtuťi rovnice (1). Pro obdobný systém lišící se složením základního elektrolytu lze psát rovnici (2). Změna povrchového tlaku při přechodu od prvního systému k systému druhému je dána rovnicí (3), která je rozdílem rovnic (1) a (2).

$$d\gamma' = -q'dE - \Gamma'd\mu - \sum_i \Gamma_i \cdot d\mu_i [T, P] \quad (1)$$

$$d\gamma'' = -q''dE - \Gamma''d\mu - \sum_j \Gamma_j \cdot d\mu_j [T, P] \quad (2)$$



Obr. 1. Série závislostí povrchových tlaků π na $\log c$ TCB v prostředí: 0,05 M-KOH ve směsi ethanol-voda, 1:1 (1); 0,05 M-H₂SO₄ ve vodném roztoku formaldehydu (2); 0,05 M-H₂SO₄ ve směsi ethanol-voda, 1:1 (3); 0,05 M-H₂SO₄ ve směsi DMSO-voda, 1:1 (4); 0,05 M-H₂SO₄ ve směsi DMF-voda, 1:1 (5)

$$d\pi = d\gamma' - d\gamma'' = (\Gamma'' - \Gamma')d\mu [E, \mu_i, \mu_j, T, P] \quad (3)$$

$$d\mu = 2,303.RT.d \log c$$

kde veličiny γ' , γ'' označují povrchové napětí rtuti; q' , q'' povrchové hustoty náboje; Γ' , Γ'' (popř. c) povrchové popř. objemové koncentrace TCB; Γ_i , Γ_j popř. μ_i , μ_j povrchové koncentrace popř. chemické potenciály ostatních složek roztoku; E , T , P , R potenciál elektrody, teplotu, tlak a univerzální plynovou konstantu.

Platí, že čím větší je v daném systému mezifázová aktivita TCB, tím vyšších hodnot nabývají změny $d\pi$ za podmínek uvedených u rovnice (3). Tím lepší jsou též předpoklady citlivého stanovení TCB pomocí AdSV. Výrazy za sumačními znaménky v rovnicích (1) až (3) odrážejí vliv složení základních elektrolytů na hodnotu Γ při dané hodnotě povrchového tlaku π . Proto má složení použitého základního elektrolytu pronikavý vliv zejména na citlivost a mez detekce TCB metodami AdSV.

Z porovnání průběhu $\pi - \log c$ křivek pro různé základní elektrolyty se určí základní elektrolyt, který ze sledované škály vykazuje největší změny π a $\log c$ a nejlépe tak vyhovuje podmínkám aplikace AdSV.

Na obr. 1 je znázorněna série $\pi - \log c$ závislostí pro základní elektrolyty tvořené směsí vody s ethanolem, DMF či DMSO v poměru 1:1 vodným roztokem formaldehydu s přídávkem malého množství KOH či H_2SO_4 , takže jejich výsledná koncentrace je 0,05 M. Největší změny v hodnotách povrchových tlaků byly nalezeny u elektrolytu obsahujícího 0,05 M-KOH ve směsi voda-ethanol (1:1), nejmenší u roztoku 0,05 M- H_2SO_4 v DMF. Čím větší změny π sledované roztoky vykazovaly, tím citlivější adsorpční voltametrická měření poskytovaly. Diagramy $\pi - \log c$ naznačují rovněž oblast koncentrací TCB, ve které dochází k zanedbatelným změnám mezifázové aktivity, popř. i ke změnám nemonotonním, doprovázeným průběhem $\pi - \log c$ křivek pod osou $\log c$.

Popsaný postup tedy v principu umožňuje vytypovat vhodné podmínky pro AdST-stanovení TCB na základě příslušných dat, získaných experimentálně tak, jak bylo popsáno v tomto sdělení, nebo analogickým vyhodnocením z publikovaných literárních dat, jsou-li dostupná.

Autoři děkují za finanční podporu této práce grantu FRVŠ č. F4-0333.

LITERATURA

1. Procházka L., Bříza J., Martan A., Krpálová J.: Prakt. Lek. 6, 207 (1990).
2. Alford-Stevens A. L.: Environ. Sci. Technol. 20, 1194 (1986).
3. Lam N. K., Kopanica M.: Anal. Chim. Acta 161, 315 (1984).
4. Kalvoda R.: Fresenius' J. Anal. Chem. 349, 565 (1994).
5. Novotný L., v knize: *Electrochemistry for Environmental Protection* (Kalvoda R., Štulík K., ed.), str. 49. UNESCO-ROSTE, Venice 1996.
6. Novotný L., v knize: *Nové směry v analytické chemii* (Zýka J., ed.), sv. 5, str. 56. SNTL, Praha 1989.
7. Novotný L., Krista J.: Electroanalysis 10, 1 (1998).
8. Novotný L., Rudlovský J.: Vodní hospodářství B 4, 97 (1984).
9. Novotný L.: Fresenius' J. Anal. Chem. 362, 1984 (1998).
10. Novotný L.: Electroanalysis 2, 287 (1990).
11. Novotný L., Heyrovský M.: Trends Anal. Chem. 6, 176 (1987).
12. Novotný L.: Collect. Czech. Chem. Commun. 61, 1703 (1996).
13. Novotný L.: Vodní hospodářství a ochrana ovzduší 9, 16 (1994).
14. Novotný L., Heyrovský M.: Croat. Chem. Acta 70, 151 (1997).
15. Novotný L.: Electroanalysis 8, 135 (1996).
16. Novotný L., Smoler I.: Collect. Czech. Chem. Commun. 50, 2525 (1985).
17. Krumbein A., Novotný L., Retter U.: Collect. Czech. Chem. Commun. 59, 1745 (1994).

K. Bojda and J. Kacírová (*Department of Environment Protection, University of Pardubice, Pardubice*): **The Choice of Base Electrolyte for Voltammetric Trichlorobiphenyls Determination Based on Surface Pressure Measurement**

A method of basic electrolyte choice for voltammetric determination of trichlorobiphenyl (TCB) in mixed solvents (water – ethanol, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, or formaldehyde, 1:1) containing 0.05 M- H_2SO_4 or 0.05 M-KOH as electrolytes, based on surface pressure measurement was described. The highest interphase activity of TCB was observed in 0.05 M-KOH in a water – ethanol mixture (1:1), the lowest in 0.05 M- H_2SO_4 in water – dimethylformamide.