

VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ TRICLOSANU POMOCÍ SYSTÉMU JEDNORÁZOVÝCH MĚRNÝCH CEL S INTEGROVANOU UHLÍKOVOU ELEKTRODOU

Věnováno památce prof. Ing. Karla Štulíka, DrSc. († 27.5.2013).

MILAN LIBÁNSKÝ*, JIŘÍ ZIMA, JIŘÍ BAREK a HANA DEJMKOVÁ

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Univerzitní výzkumné centrum UNCE „Supramolekulární chemie“, Katedra analytické chemie, UNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí, Albertov 6, 128 43 Praha
libanskm@natur.cuni.cz

Došlo 16.9.13, přijato 2.10.13.

Klíčová slova: diferenční pulzní voltametrie, uhlíková filmová kompozitní elektroda, triclosan, systém elektrochemických cel

Úvod

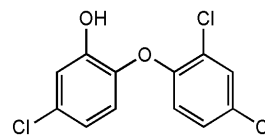
V dnešní době roste počet výrobků z oblasti osobní hygieny, které zahrnují pestrou škálu výrobků, jako jsou mýdla, deodoranty, antiperspiranty, pleťová mléka a mnoho dalších. Každý z těchto produktů obsahuje několik typů chemických sloučenin, které zajišťují potřebný účinek. Jednou z těchto chemických sloučenin je triclosan, který je používán jako antibakteriální, fungicidní a biocidní činidlo přidávané do mýdel, zubních past, deodorantů a v neposlední řadě i do dalších výrobků (ponožky, hračky, ložní prádlo)¹. Triclosan je používán pro svoji efektivitu při hubení široké škály bakterií a hub a schopnosti blokovat bakteriální množení. Triclosan blokuje v bakteriální buňce syntézu mastných kyselin, které jsou důležité pro stavbu buněčných membrán, inhibicí enoyl-CoA-reduktasy, ovšem nemá vliv na odolné spóry grampozitivních bakterií^{2,3}.

Triclosan je chlorovaná sloučenina (obr. 1) obsahující etherovou a hydroxylovou funkční skupinu, kterou je možné elektrochemicky oxidovat. Jedná se o velmi stabilní sloučeninu patřící mezi perzistentní organické polutanty⁴. Proto patřil triclosan na konci minulého století mezi deset nejvíce stanovených organických sloučenin kontaminujících vodu na světě^{5,6}.

Chemická degradace triclosanu způsobená fotochemickými reakcemi v přírodě probíhá primárně na methyltriclosan a environmentálně škodlivé dioxiny, chlorfenoly a chloroform. Tato degradace je podpořena zvyšující se koncentrací rozpuštěného chloru ve vodě⁷. Větší množství chlorovaných derivátů také vzniká s rostoucím pH odpadní vody a se stoupající teplotou okolí⁸. Při nedokonalém odstranění triclosanu v čističkách odpadních vod dochází k opakované expozici vodního biotopu a sedimentů. Triclosan se akumuluje v rostlinách, které jsou potravou pro většinu vodních živočichů. Vzhledem k jeho nepolární povaze následně dochází k sekundární akumulaci triclosanu v lipofilních tkáních nejen ryb⁹, ale i mořských savců¹⁰.

U lidských tkání byla akumulace v nižší míře taktéž prokázána, především v játrech, ledvinách, plasmě¹¹, ale také byl prokázán stanovitelný obsah v mateřském mléce. Nejčastějším původcem kontaminace organismu je požití vnitřních orgánů ryb, používání hygienických přípravků a nošení oblečení, které obsahuje vlákna s triclosanem¹². Triclosan je z lidského organismu vylučován močí, což nabízí nástroj pro snadný biomonitoring, sledování toxických účinků a metabolických změn triclosanu v organismu¹³.

Toxicita triclosanu u savců byla sledována na modelových savcích, jako jsou myši, křečci či paviani. Získané výsledky indikovaly, že triclosan je pro organismus málo akutně toxický ($LD_{50} > 1 \text{ g kg}^{-1}$), ovšem při styku této látky obsažené v komerčních textilích s domácím bělídlem může docházet ke vzniku a uvolňování několika různých chlorovaných derivátů, které jsou toxicitější než triclosan. Přesto by nošení těchto materiálů nemělo způsobovat akutní intoxikaci^{14,15}. Při pravidelném podávání triclosanu zkoumaným subjektům po dobu několika měsíců (chronická toxicita) dochází k potlačení funkcí jaterních enzymů, ke vzniku jaterní hypertrofie, endokrinní disrupci, zánětům ledvin a ke zvýšení obsahu peroxisomů v buňkách. Ovšem novodobé výzkumy podporované FDA (Food and Drug Administration, USA) deklarují, že používání kosmetických prostředků či nošení textilií obsahujících triclosan, v běžné míře nemůže způsobit dlouhodobé zdravotní potíže¹⁶. Z tohoto důvodu se aktuální výzkum spíše obrací ke zkoumání působení triclosanu na vodní organismy, kde je míra toxicity vyšší než u suchozemských organismů.



Obr. 1. Strukturální vzorec triclosanu

* Milan Libánský získal za tuto práci 1. místo v soutěži o cenu firmy Merck 2013 za nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytické chemie.

Pro sledování obsahu triclosanu v povrchových vodách, biologických vzorcích a kosmetických produktech bylo vyvinuto mnoho analytických metod. Mezi nejčastěji používané patří HPLC ve spojení s UV detektorem^{17,18} či hmotnostní detekcí^{19,20}, následují metody elektrochemické^{21,22} a v neposlední řadě i metody spektrální²³. Současný trend moderní analytické chemie zvyšuje nároky na vývoj nových metod, které budou nejen poskytovat kvalitní výsledky, ale zároveň budou finančně výhodné, časově úsporné a kompatibilní se „zelenou“ analytickou chemií. Mezi tyto metody bezesporu patří moderní voltametrické metody.

Tato práce se zabývá vývojem elektrochemické metody pro stanovení triclosanu v produktech osobní hygieny. Při vývoji této metody byly využity pevné uhlíkové kompozitní elektrody pro jejich schopnost poskytovat kvalitní výsledky i přes nízké provozní náklady.

Samotné pevné kompozitní elektrody jsou klasifikovány jako směs minimálně jedné vodivé fáze a jedné izolační nevodivé fáze, nejčastěji ve formě polymeru²⁴. Jako vodivé fáze se obvykle využívají různé typy uhlíků, např. grafit²⁵, skelný uhlík²⁶ či uhlíkové nanotrubičky²⁷. Jako nevodivé pojivo se dají využít různé polymery, nejčastěji je to epoxidová pryskyřice^{28,29}, polystyren²⁵, polyester³⁰ a polyvinylchlorid³¹.

V této práci byly konkrétně použity dva nové typy uhlíkových kompozitních filmových elektrod, které jsou integrovány v disposabilním systému měrných cel^{25,32}.

Vývoj metody vycházel ze studia elektrochemického chování triclosanu a byl následován využitím získaných výsledků pro stanovení této látky v reálném vzorku zubní pasty.

Experimentální část

Reagencie

Zásobní roztok triclosanu (Irgasan, $\geq 97\%$, Sigma Aldrich, USA) o koncentraci 1 mmol dm^{-3} byl připraven rozpuštěním přesně odváženého množství látky v methanolu (p.a., Merck, Německo). Tento roztok byl uchováván ve tmě za laboratorní teploty. Za těchto podmínek je zásobní roztok stabilní minimálně po dobu 6 měsíců³³. Roztoky o nižších koncentracích byly připravovány přesným ředěním zásobního roztoku BR pufrem o pH 7.

Brittonův-Robinsonův (BR) pufr byl připraven obvyklým způsobem smísením vodného roztoku $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ hydroxidu sodného (p.a., Penta, Česká republika) a $0,04 \text{ mol dm}^{-3}$ kyseliny fosforečné (85%, $\rho = 1,71 \text{ g ml}^{-1}$, Lachema, Česká republika), kyseliny borité (p.a., Lachema, Česká republika) a octové kyseliny (99%, $\rho = 1,06 \text{ g ml}^{-1}$, Lach-Ner, Česká republika).

Jako reálný vzorek byla použita zubní pasta Colgate Total Advanced Fresh (Colgate-Palmolive, USA) s deklarovaným obsahem 0,30 % triclosanu.

Aparatura

Pro diferenční pulzní voltometrii v použitém systému měrných cel byl použit přenosný potenciostat PalmSens, ovládaný softwarem PSTrace 2.4 (PalmSens, Nizozemí). Jednotlivá měření byla prováděna v tříelektrodovém zapojení s argentchloridovou referenční elektrodou (3 mol dm^{-3} KCl, Eco-Trend Plus, Česká republika) a s platinovým drátkem jako pomocnou elektrodou. Jako pracovní elektrody sloužily dva typy nově vyvinutých uhlíkových kompozitních filmových elektrod (polystyrenová a polykarbonátová), které byly integrovány na dně polypropylenové měrné cely.

Přesná hodnota pH byla měřena digitálním pH metrem Jenway 3510 s kombinovanou skleněnou elektrodou (Jenway, Velká Británie).

Příprava systému měrných cel s integrovanou pracovní elektrodou

Systém měrných cel byl vyroben z polypropylenové mikrotitrační destičky (U96 Microwell plates natural, Schoeller Pharma Praha, Česká republika), kdy každá jednotlivá jamka fungovala jako disposabilní měrná cela. Pro přípravu pracovní elektrody bylo odváženo 0,09 g grafitového prášku CR-2 (Grafit Týn, Česká republika), 0,01 g polymeru (běžný polystyren nebo polykarbonát, používané jako obalové materiály), přidáno 0,5 ml dichlorethanu (99,5%, Merck, Německo) a směs byla homogenzována.

Do každé jamky mikrotitrační destičky bylo po zavedení elektrického kontaktu pipetováno vždy 80 μl směsi. Po vytěkání rozpouštědla během několika minut vznikla pevná kompozitní filmová elektroda.

Pracovní postupy

Při optimalizaci byl vzorek pro voltametrická měření připravován odpipetováním potřebného objemu základního roztoku triclosanu do 10ml odměrné baňky, následným přidáním potřebného objemu methanolu a doplněním po rysku BR pufrem. Vzorek zubní pasty o hmotnosti 0,10 g byl sonifikován po dobu 20 min v 10 ml methanolu. Z tohoto vzorku byl následně odebrán 1 ml do 10ml odměrné baňky a doplněn po rysku BR pufrem o pH 7. Z odměrné baňky bylo do měrné cely převáděno 350 μl roztoku.

Při měření diferenčních pulzních voltamogramů byly na elektrodu vkládány pulzy o amplitudě 50 mV a šířce 0,1 s, při rychlosti polarizace 20 mV s^{-1} . Křivky byly měřeny v potenciálovém rozsahu -100 až 1100 mV . Doba analýzy činila jednu minutu.

Veškerá měření byla opakována pětkrát vždy v nové měrné cele, pokud není výslovně uvedeno jinak.

Při měření kalibračních závislostí triclosanu byly hodnoty zpracovávány metodou lineární regrese. Mez stanovitelnosti (L_Q) byla stanovena jako desetinasobek poměru směrodatné odchylky měření nejnižší naměřené koncen-

trance ke směrnici kalibrační křivky³⁴. K výpočtu a tvorbě grafů bylo použito programu Origin Pro verze 8.0 (OriginLab Corporation, USA).

Výsledky a diskuse

Optimalizace pH prostředí

Vliv pH na chování triclosanu při DPV na integrovaných uhlíkových kompozitních elektrodách byl sledován ve směsném prostředí BR pufru o hodnotě pH 2 až 12 s methanolem v poměru 9:1 (*V/V*). Koncentrace zásobního roztoku triclosanu byla $100 \mu\text{mol dm}^{-3}$. Naměřené voltamogramy jsou zobrazené na obr. 2 pro elektrodu na bázi polystyrenu a na obr. 3 pro elektrodu na bázi polykarbonátu.

Jak bylo zjištěno, triclosan poskytuje při všech měřených hodnotách pH dobře vyvinutý pík, jehož poloha se na obou elektrodách se zvyšujícím pH prostředí posouvá směrem k nižším hodnotám potenciálu. V oblasti, kde je triclosan disociován, tedy při pH vyšším než 8, se potenciál píků s rostoucím pH již nemění. Z hlediska výšky píků se chování obou elektrod liší. U polystyrenové elektrody je v kyselých a neutrálních roztocích výška píků konstantní, zatímco u polykarbonátové elektrody se v této oblasti pH výška píku zvyšuje s rostoucí hodnotou pH; v zásaditém prostředí dochází v obou případech k poklesu výšky píků s rostoucím pH. Velikost proudu pozadí a šumu na pH nezávisí. Na základě těchto zjištění bylo jako optimální zvoleno pH 7.

Při měření stejné závislosti na uhlíkové pastové elektrodě ze skelného uhlíku byl pozorován odlišný průběh; výška píku u vysokých pH rostla a nebyl pozorovatelný zlom v závislosti polohy píku na pH (cit.³³). Tyto rozdíly

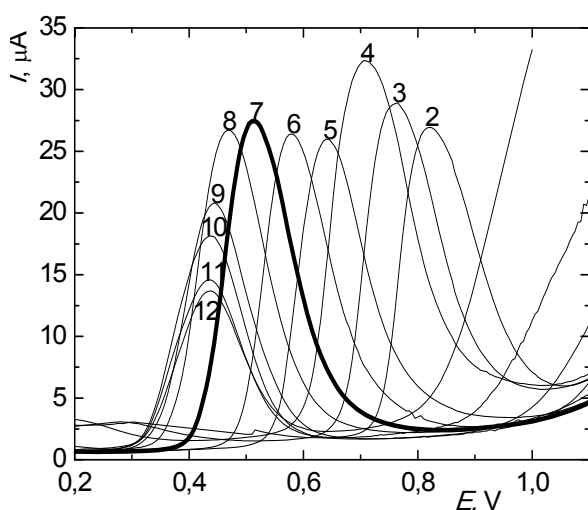
naznačují, že i přes podobnost obou elektrodoých materiálů neprobíhá elektrochemická reakce zcela stejným mechanismem.

Vliv methanolu na odezvu pracovní elektrody

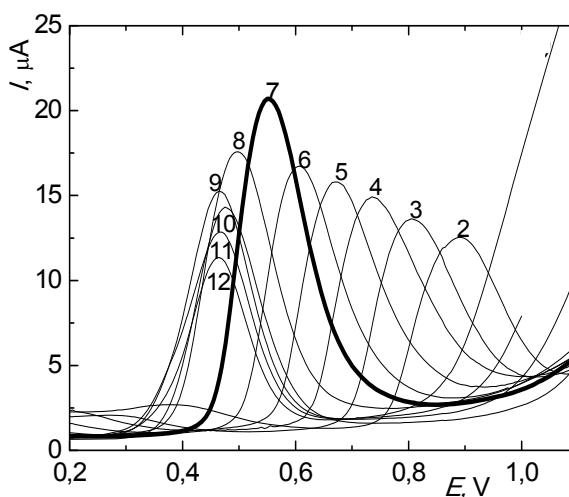
Vzhledem k předchozím negativním zkušenostem s použitím filmových kompozitních elektrod ve směsném vodně-organickém prostředí²⁵ bylo na obou pracovních elektrodách testováno, jak obsah methanolu v roztoku ovlivňuje výsledky měření a do jakého maximálního obsahu methanolu je možné získat kvalitní a opakovatelný signál. Tato studie byla provedena v roztoku triclosanu o koncentraci $100 \mu\text{mol dm}^{-3}$. Obsah methanolu v měřeném roztoku byl měněn v rozmezí 1 až 50 % ve směsi s BR pufrům o pH 7. Naměřené voltamogramy získané na obou typech elektrod jsou zobrazeny na obr. 4.

Z výsledků měření je patrné, že až do obsahu methanolu 20 % lze získat měřitelnou odezvu v podobě vyhodnotitelného signálu. Stoupající výšku píku s rostoucím obsahem methanolu je možné vysvětlit zvýšeným poškozením elektrody a naleptáváním jejího povrchu. Při tomto jevu dochází ke zvětšení aktivního povrchu elektrody, které se projevuje růstem signálu. Při překročení obsahu methanolu 20 % je ovšem zřejmě poškození natolik významné, že jsou přerušena jednotlivá spojení mezi částicemi vodivého materiálu a další měření je prakticky nemožné.

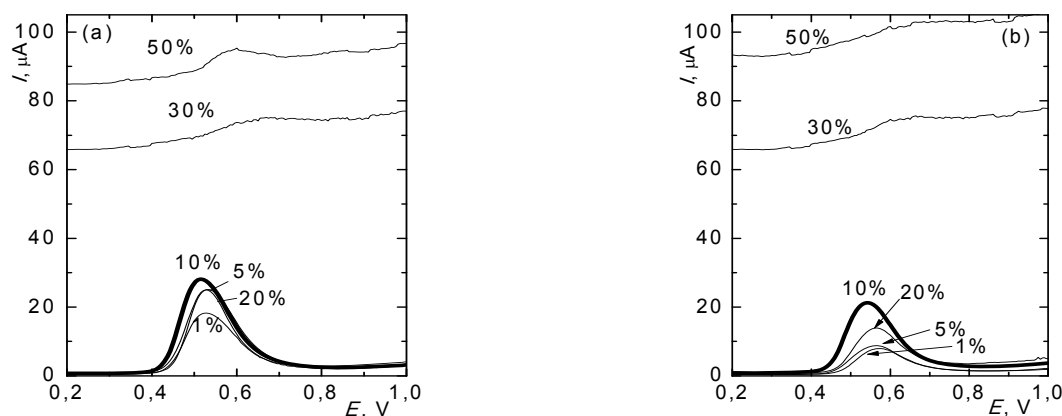
Při nižším obsahu methanolu poskytuje nejvyšší odezvu roztok obsahující 10 % methanolu, a proto byl pro další měření zvolen poměr pufru o pH 7 a methanolu 9:1 (*V/V*).



Obr. 2. DP voltamogramy $100 \mu\text{mol dm}^{-3}$ triclosanu. Měřeno na uhlíkové kompozitní filmové elektrodě na bázi polystyrenu v prostředí BR pufru o pH odpovídajícímu číslu křivky ve směsi s methanolem v poměru 9:1 (*V/V*)



Obr. 3. DP voltamogramy $100 \mu\text{mol dm}^{-3}$ triclosanu. Měřeno na uhlíkové kompozitní filmové elektrodě na bázi polykarbonátu v prostředí BR pufru o pH odpovídajícímu číslu křivky ve směsi s methanolem v poměru 9:1 (*V/V*)



Obr. 4. DP voltamogramy $100 \mu\text{mol dm}^{-3}$ triclosanu. Měřeno na (a) uhlíkové kompozitní filmové elektrodě na bázi polystyrenu, (b) uhlíkové kompozitní filmové elektrodě na bázi polykarbonátu v prostředí BR pufru pH 7 ve směsi s methanolem, jehož obsah je uveden u jednotlivých křivek

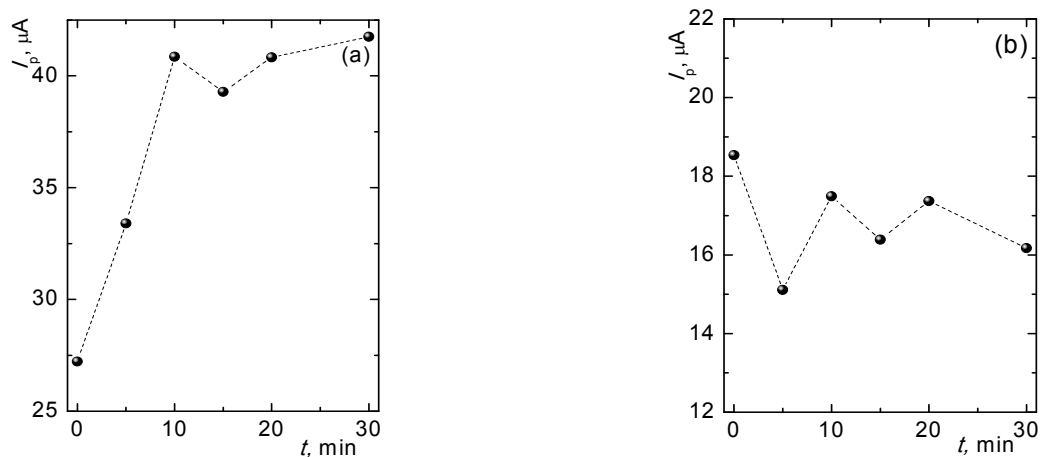
Ověření možnosti akumulace triclosanu na pracovní elektrodě

Dále byla zkoumána možnost zvýšení citlivosti stanovení triclosanu pomocí jeho adsorpční akumulace na povrchu pracovní elektrody. Měření byla prováděna v celách v nemíchaných roztocích triclosanu o koncentraci $100 \mu\text{mol dm}^{-3}$ v BR pufru o pH 7 ve směsi s methanolem v poměru 9:1 (V/V) a 99:1 (V/V). Výška píku byla měřena při době akumulace 5, 10, 15, 20 a 30 minut. Získané závislosti jsou zobrazeny pro poměr pufru a methanolu 9:1 (V/V) na obr. 5 a pro poměr pufru a methanolu 99:1 (V/V) na obr. 6.

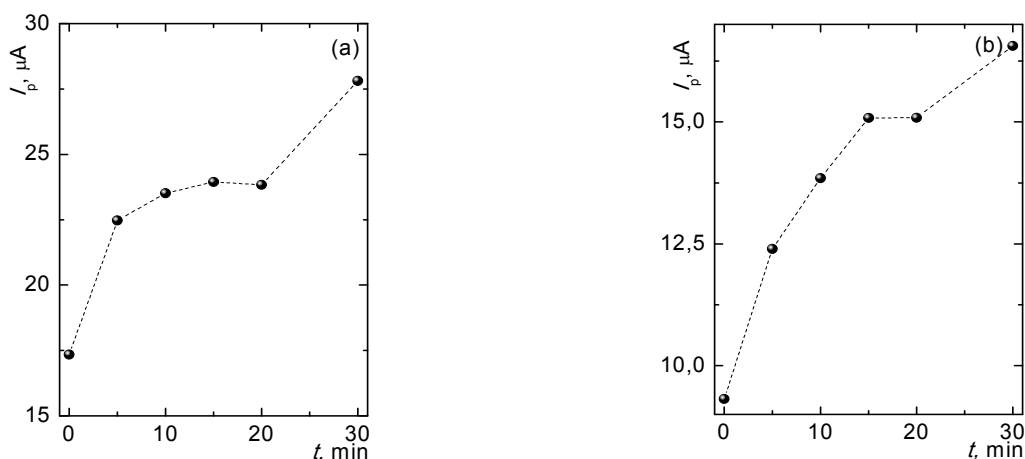
V případě poměru pufru a methanolu 9:1 (V/V) rostl u uhlíkové kompozitní elektrody na bázi polystyrenu s časem akumulace i proud píku až do 10 minut, následně

zůstal proud s časem neměnný. Tento fakt ukazoval na možnost využití akumulace ke zvýšení citlivosti, ovšem při proměrování koncentrační závislosti bylo zjištěno, že hodnoty proudu při akumulaci nejsou za daných podmínek lineární funkcí koncentrace triclosanu. Z tohoto důvodu nebyl pro další měření akumulaci krok zařazen. U uhlíkové kompozitní elektrody na bázi polykarbonátu byly hodnoty proudu píku na době akumulace nezávislé a oscilovaly v rozmezí $\pm 1,5 \mu\text{A}$. Možnost adsorpční akumulace bude dále zkoumána s použitím roztoků triclosanu o nižší koncentraci.

V případě poměru pufru a methanolu 99:1 (V/V) rostl u obou používaných uhlíkových kompozitních elektrod s časem akumulace i proud píku až do 30 minut. I přesto, že hodnota proudu v čase 30 minut vzrostla dvojnásobně oproti času bez akumulace, dosáhla odezva pouze stejné



Obr. 5. Závislosti proudu píku $100 \mu\text{mol dm}^{-3}$ triclosanu na době akumulace. Měřeno pomocí DPV na (a) uhlíkové kompozitní filmové elektrodě na bázi polystyrenu, (b) uhlíkové kompozitní filmové elektrodě na bázi polykarbonátu v prostředí BR pufru pH 7 ve směsi s methanolem v poměru 9:1 (V/V)



Obr. 6. Závislosti proudu píku $100 \mu\text{mol dm}^{-3}$ triclosanu na době akumulace. Měřeno pomocí DPV na (a) uhlíkové kompozitní filmové elektrodě na bázi polystyrenu, (b) uhlíkové kompozitní filmové elektrodě na bázi polykarbonátu v prostředí BR pufru pH 7 ve směsi s methanolem v poměru 99:1 (V/V)

hodnoty jako u roztoku s poměrem pufru a methanolu 9:1 (V/V) bez akumulace.

Koncentrační závislosti

Koncentrační závislosti triclosanu byly proměřeny v rozsahu 1 až $100 \mu\text{mol dm}^{-3}$ (polystyrenový kompozit) a 2 až $100 \mu\text{mol dm}^{-3}$ (polykarbonátový kompozit) v prostředí BR pufru o pH 7 s methanolem v poměru 9:1

(V/V). Získané parametry kalibrační přímky pro stanovení triclosanu pomocí DPV jsou uvedeny v tab. I.

Byla zjištěna relativní směrodatná odchylka pro pět opakovaných měření v nejnižší měřené koncentrační hladině RSD = 5,8 % (polystyrenový kompozit) a RSD = 2,4 % (polykarbonátový kompozit).

Koncentrační závislost je v měřeném rozsahu lineární, nicméně rozptýl hodnot u uhlíkové kompozitní elektrody na bázi polykarbonátu je větší, což můžeme pozorovat na

Tabulka I

Vybrané parametry koncentračních závislostí triclosanu měřených pomocí DPV na pracovních uhlíkových elektrodách s různým typem pojiva v BR pufru o pH 7 ve směsi s methanolem v poměru 9:1 (V/V)

Typ elektrody (pojiva)	c [$\mu\text{mol dm}^{-3}$]	Směrnice [$\text{A dm}^3 \text{mol}^{-1}$]	Úsek ^a [μA]	R^2 ^b	L_Q [$\mu\text{mol dm}^{-3}$]
Polystyren	1 – 100	0,21	1,16	0,993	1,6
Polykarbonát	2 – 100	0,16	0,39 ^a	0,973	0,85

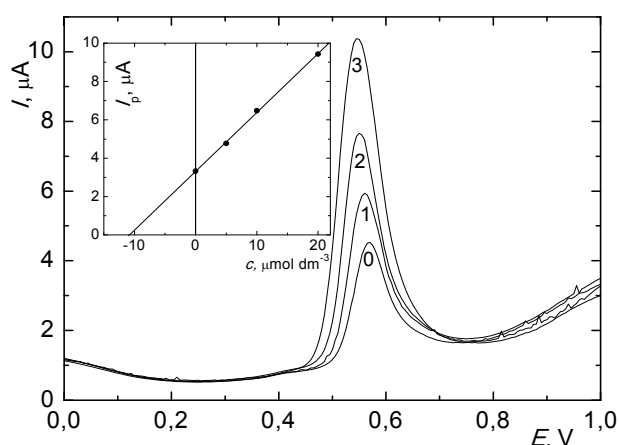
^a Úsek není statisticky významně odlišný od nuly na hladině významnosti $\alpha = 0,05$; ^b koeficient determinace

Tabulka II

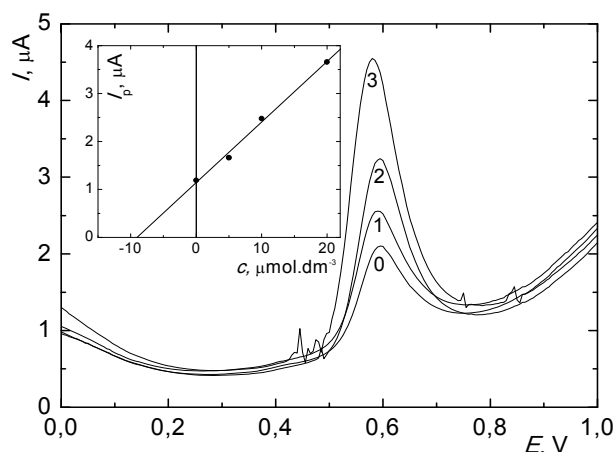
Porovnání parametrů kalibračních závislostí triclosanu získaných měřením reálného vzorku zubní pasty se standardním přídatkem

Typ elektrody	Směrnice [$\text{A dm}^3 \text{mol}^{-1}$]	Úsek [μA]	R^2 ^b	c [$\mu\text{mol dm}^{-3}$]
Grafit + polystyren	0,31	3,31	0,999	11
Grafit + polykarbonát	0,13	1,10 ^a	0,987	8,3

^a Úsek není statisticky významně odlišný od nuly na hladině významnosti $\alpha = 0,05$; ^b koeficient determinace



Obr. 7. DP voltamogramy vzorku zubní pasty s obsahem triclosanu v BR pufru o pH 7 ve směsi s methanolem v poměru 9:1 (V/V) měřené na uhlíkové kompozitní filmové elektrodě na bázi polystyrenu; vložený graf zobrazuje závislost výšky píku na koncentraci standardního přídatku triclosanu. Objemy standardního přídatku: (0) bez přídatku, (1) 50 μl , (2) 100 μl , (3) 200 μl roztoku triclosanu o koncentraci 100 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ k roztoku o celkovém objemu 10 ml



Obr. 8. DP voltamogramy zubní pasty s obsahem triclosanu v BR pufru o pH 7 ve směsi s methanolem v poměru 9:1 (V/V) měřené na uhlíkové kompozitní filmové elektrodě na bázi polykarbonátu; vložený graf zobrazuje závislost výšky píku na koncentraci standardního přídatku triclosanu. Objemy standardního přídatku: (0) bez přídatku, (1) 50 μl , (2) 100 μl , (3) 200 μl roztoku triclosanu o koncentraci 100 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ k roztoku o celkovém objemu 10 ml

Tabulka III

Porovnání parametrů stanovení triclosanu různými metodami

Použité stanovení	x_c^a [$\mu\text{mol l}^{-1}$]	RSD [%]	$L_{1,2}$ [$\mu\text{mol l}^{-1}$]	Obsah _{real} ^b [%]	Shoda _{deklar.} ^c [%]
Elektroda: grafit/polystyren	10,8	2,9	0,31	0,313±0,009	97±3
Elektroda: grafit/polykarbonát	8,3	4,9	0,41	0,250±0,016	83±7
HPLC s UV detekcí ³³	10,1	5,5	0,56	0,292±0,019	97±5

^a Průměrná zjištěná hodnota koncentrace, ^b obsah triclosanu získaný z měření reálného vzorku ($\alpha = 0,05$), ^c nalezený obsah triclosanu v % obsahu deklarovaného

nižší hodnotě koeficientu determinace (tab. I). Hodnoty směrnice u obou elektrod jsou přibližně srovnatelné, ovšem hodnota meze detekce je nižší u elektrody s menší směrnici, což je zapříčiněno právě menší hodnotou směrodatné odchylky.

Reálný vzorek zubní pasty

Po přípravě zásobního roztoku reálného vzorku zubní pasty (viz Pracovní postupy) byl vzniklý roztok převeden do měrných cel a proměřen nejprve samostatně a poté postupně s třemi přídatky standardního roztoku triclosanu o koncentraci 100 $\mu\text{mol dm}^{-3}$. Objem standardních přídatků byl 50, 100 a 200 μl (viz obr. 7 a 8).

Naměřené hodnoty proudů v závislosti na koncentraci přidaného standardu byly vždy přepočítány na konstantní

objem. Naměřené voltamogramy vzorků na obou elektrodách spolu s voltamogramy standardních přídatků triclosanu jsou uvedeny na obr. 7 a obr. 8.

Naměřené hodnoty pro sérii měření reálného vzorku zubní pasty na obou pracovních elektrodách a parametry jejich regresních závislostí jsou uvedeny v tab. II a III. Koncentrace měřených roztoků po extrakci triclosanu v zubní pastě do methanolu a po následném převedení do pufru o pH 7 měla dosahovat hodnoty 10,4 $\mu\text{mol dm}^{-3}$, což odpovídá výrobcem deklarované hodnotě obsahu triclosanu ve vzorku zubní pasty 0,30 %. Deklarovaná hodnota obsahu triclosanu v zubní pastě použité k měření byla ověřena nezávislým stanovením pomocí HPLC s UV detekcí v téže laboratoři³³. K této hodnotě se přiblížily pouze výsledky měření na uhlíkové kompozitní filmové elektrodě na bázi polystyrenu. Zde byl naměřen výsledek s 97%

shodou s RSD = 2,9 % ($n = 5$).

Na uhlíkové kompozitní filmové elektrodě na bázi polykarbonátu byl naměřen obsah triclosanu pouze s 83% shodou s RSD = 4,9 % ($n = 5$).

Při porovnání výsledků měření na obou pracovních elektrodách je patrné, že pro stanovení reálných vzorků zubní pasty je vhodnější použít elektrodu na bázi polystyrenu, jelikož vykazovala větší přesnost i správnost.

Závěr

Byl vyvinut nový postup stanovení biocidního přípravku triclosanu, který patří mezi prioritně sledované perzistentní polutanty v akvatických systémech, s využitím nového systému měrných elektrochemických cel s dvěma typy integrovaných uhlíkových pracovních elektrod a tato nová metoda byla použita pro stanovení triclosanu v reálném vzorku zubní pasty.

Bylo zjištěno, že optimální prostředí pro stanovení triclosanu je BR pufr o pH 7. Při měření v methanolických roztocích dochází k interakci methanolu s pracovními elektrodami. Při vyšším obsahu methanolu v roztoku dochází k destrukci elektrody, která další měření znemožňuje. Pokus o zvýšení citlivosti stanovení pomocí adsorpční akumulace triclosanu na použité pracovní elektrodě nebyl úspěšný. Ovšem toto téma bude dále předmětem zkoumání.

Získané hodnoty mezi detekce na obou elektrodách jsou srovnatelné s výsledky měření prováděnými na uhlíkové pastové elektrodě³³. Mez stanovitelnosti na uhlíkové kompozitní filmové elektrodě na bázi polystyrenu je $1,6 \mu\text{mol dm}^{-3}$ a na uhlíkové kompozitní filmové elektrodě na bázi polykarbonátu je $0,85 \mu\text{mol dm}^{-3}$.

Při ověřování metody na reálném vzorku zubní pasty o deklarovaném obsahu triclosanu 0,30 %, poskytovala uhlíková kompozitní filmová elektroda na bázi polystyrenu spolehlivější výsledky, bylo nalezeno 97 % deklarovaného obsahu triclosanu s odhadem směrodatné odchylky pod 3 %. U uhlíkové kompozitní filmové elektrody na bázi polykarbonátu bylo nalezeno pouze 83 % deklarovaného obsahu triclosanu s odhadem směrodatné odchylky okolo 5 %.

Lze tedy konstatovat, že nově vyvinutá metoda dokáže i přes uživatelskou nenáročnost poskytovat spolehlivé výsledky. Samozřejmě tato elektrochemická metoda nemůže konkurovat nízkým mezím stanovitelnosti separačních metod ve spojení s hmotnostní detekcí^{19,20}, ovšem při propojení nově vyvinuté metody s použitým systémem elektrochemických cel a přenosným potenciostatem PalmSens získává analytik malé mobilní zařízení, které je schopné snadného terénního měření s dobou analýzy okolo jedné minuty a cenou v řádu jednotek korun za analýzu.

Tento výzkum byl realizován v rámci Specifického vysokoškolského výzkumu SVV a finančně podpořen Grantovou agenturou České republiky (projekt PG206/12/G151).

LITERATURA

- Dann A. B., Hontela A.: *J. Appl. Toxicol.* 31, 285 (2011).
- McMurry L. M., Oethinger M., Levy S. B.: *Nature* 394, 531 (1998).
- Levy C. W., Roujeinikova A., Sedelnikova S., Baker P. J., Stuitje A. R., Slabas A. R., Rice D. W., Rafferty J. B.: *Nature* 398, 383 (1999).
- Bhargava H. N., Leonard P. A.: *Am. J. Infect. Control* 24, 209 (1996).
- U. S. Environmental Protection Agency: *Triclosan – Occupational and Residential Exposure Assessment*, (U. S. EPA 2008).
- Halden R. U., Paull D. H.: *Environ. Sci. Technol.* 39, 1420 (2005).
- Rule K. L., Ebbett V. R., Vikesland P. J.: *Environ. Sci. Technol.* 39, 3176 (2005).
- Fiss E. M., Rule K. L., Vikesland P. J.: *Environ. Sci. Technol.* 41, 2387 (2007).
- Boehmer W., Ruedel H., Weinzl A., Schroeter K. C.: *Organohalogen Comp.* 66, 1516 (2004).
- Fair P. A., Lee H. B., Adams J., Darling C., Pacepavicius G., Alae M., Bossart G. D., Henry N., Muir D.: *Environ. Pollut.* 157, 2248 (2009).
- Hovander L., Malmberg T., Athanasiadou M., Athanasiadis I., Rahm S., Bergman A., Wehler E. K.: *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 42, 105 (2002).
- Adolfsson E. M., Pettersson M., Parkkonen J., Sturve J.: *Chemosphere* 46, 1485 (2002).
- Queckenberg C., Meins J., Wachall B., Doroshenko O., Tomalik S. D., Bastian B., Abdel T. M., Fuhr U.: *Antimicrob. Agents Chemother.* 54, 570 (2010).
- Kanetoshi A., Katsura E., Ogawa H., Ohya T., Kaneshima K., Kiura T.: *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 23, 91 (1992).
- Rodricks J. V., Swenberg J. A., Borzelleca J. F., Maronpot R. R., Shipp A. M.: *Crit. Rev. Toxicol.* 40, 422 (2010).
- Aiello A. E., Larson E. L., Levy S. B.: *Clin. Infect. Dis.* 45, 137 (2007).
- Liu T., Wu D.: *Int. J. Cosmetic Sci.* 34, 489 (2012).
- Piccoli A., Fiori J., Andrisano V., Orioli M.: *Farmaco* 57, 369 (2002).
- Zhao R.-S., Wang X., Sun J., Wang S.-S., Yuan J.-P., Wang X.-K.: *Anal. Bioanal. Chem.* 397, 1627 (2010).
- Shen J. Y., Chang M. S., Yang S.-H., Wu G. J.: *J. Sep. Sci.* 35, 2544 (2012).
- Fotouhi L., Shahbaazi H. R., Fatehi A., Heravi M. M.: *Int. J. Electrochem. Sci.* 5, 1390 (2010).
- Pemberton R. M., Hart J. P.: *Anal. Chim. Acta* 390, 107 (1999).
- Lu H., Tao G., Ma H.: *Spectrochim. Acta* 73, 854 (2009).
- Barek J., Fischer J., Navrátil T., Pecková K., Yosypchuk B., Zima J.: *Electroanalysis* 19, 2003 (2007).
- Yosypchuk B., Barek J., Fojta M.: *Electroanalysis* 18, 1126 (2006).

26. Ping J. F., Wu J., Ying Y. B., Wang M. H., Liu G., Zhang, M.: *T. Asabe* 54, 1829 (2011).
27. Merkoci A.: *Microchim. Acta* 152, 157 (2006).
28. Navratil T., Berek J., Kopanica M.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 74, 1807 (2009).
29. Dědík J., Vyskočil V., Daňhel A., Berek J.: *Chem. Listy* 106, 217 (2012).
30. Cespedes F., Alegret S.: *Food Technol. Biotechnol.* 34, 143 (1996).
31. Albertus F., Llerena A., Alpizar J., Cerda V., Luque M., Rios A., Valcarcel M.: *Anal. Chim. Acta* 355, 23 (1997).
32. Libánský M., Zima J., Berek J., Dejmková H. (Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze): UVP ČR, PUV 2013 – 27384 (2013).
33. Malá P.: *Bakalářská práce*. Univerzita Karlova v Praze, Praha 2012.
34. Eckschlager K.: *Chemometrie*. Karolinum, Praha 1991.

M. Libánský, J. Zima, J. Berek, and H. Dejmková
(Charles University in Prague, Department of Analytical Chemistry, UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, Faculty of Science, University Research Centre UNCE “Supramolecular Chemistry”, Prague):
Voltammetric Determination of Triclosan Using a System of Disposable Electrochemical Cells with Integrated Carbon Electrode

Optimum conditions were found for the determination of Triclosan, an environmental pollutant, by differential pulse voltammetry using a system of two types of new disposable electrochemical cells with integrated carbon composite film electrode. Concentration dependences were measured in a mixture of a buffer of pH 7 and methanol (9:1, V/V). The calculated Triclosan quantification limits were 1.64 and 0.85 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ for carbon-polystyrene (PS) and carbon-polycarbonate (PC) composite electrodes, respectively. The attempt to increase the sensitivity of the determination by adsorptive accumulation of Triclosan was not successful. The method was verified by the determination in a toothpaste using extraction. Concentration of the analyte was determined by the standard addition method. In the case of C-PS electrode, very good repeatability of the measurements was found. In the case of C-PC electrode, lower results and a worse repeatability were observed.