

VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ 4-AMINOBIFENYLU POMOCÍ BOREM DOPOVANÉ DIAMANTOVÉ FILMOVÉ ELEKTRODY

Jandová Kateřina a Barek Jiří

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

E-mail: Barek@natur.cuni.cz

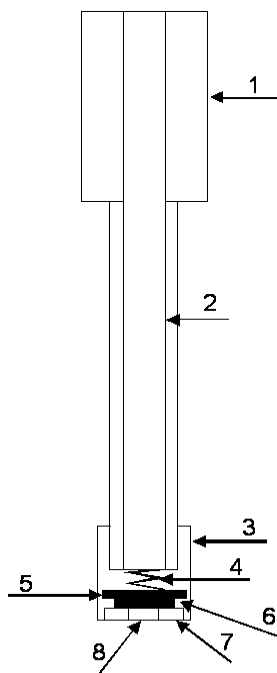
Úvod

Podle Mezinárodní agentury pro výzkum rakoviny (IARC) patří 4-aminobifenyl (4-AB) mezi prokázané karcinogeny; do životního prostředí se dostává především v cigaretovém kouři¹. Protože rakovina je jednou z hlavních příčin úmrtí ve vyspělých zemích, roste neustále potřeba po mimořádně citlivých a selektivních metodách stanovení genotoxických látek. Vzhledem ke snadné elektrochemické oxidaci aminoskupiny na aromatickém jádře lze ke stanovení stopových množství 4-AB použít moderní voltametrické metody, jmenovitě diferenční pulsní voltametrii.

V poslední době se v elektroanalytické chemii prosazuje nový elektroodový materiál – borem dopovaný diamantový film. Přípravuje se metodou chemické depozice par a k jeho výhodným vlastnostem patří mechanická a chemická stabilita, malá náchylnost k pasivaci, široké potenciálové okno, nízký zbytkový proud a biokompatibilita². Cílem této práce je nalezení optimálních podmínek pro stanovení 4-AB pomocí borem dopované diamantové filmové elektrody (BDDFE).

Experimentální část

Byla použita sestava Eco-Tribo Polarograf se softwarem PolarPro verze 4, firma Polaro-Sensors, Praha, ČR. Software pracoval v operačním systému Windows 98. Jednotlivá měření byla prováděna v tříelektroodovém zapojení, kdy byla jako referenční elektroda použita elektroda argenochloridová ($3 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KCl}$) typu RAE 113 a jako pomocná elektroda platinový plíšek typu PPE (oboje Monokrystaly, Turnov). Jako pracovní elektroda byla použita BDDFE v diskovém uspořádání (viz obr. 1), její aktivní plocha vymezená výřezem z vitonu byla $12,6 \text{ mm}^2$. Při DPV na ní byly vkládány pulsy o šířce 100 ms a modulační amplitudě 50 mV, rychlost nárůstu potenciálu byla 20 mV.s^{-1} .



Obr.1: Schéma BDDFE v diskovém uspořádání. Teflonové tělo (1), elektrický kontakt (2), šroubovací nástavec (3), kovová pružina (4), mosazná lamela (5), BDDF na křemíkové podložce (6), těsnění z vitonu (7), ústí elektrody – kontakt s roztokem (8)

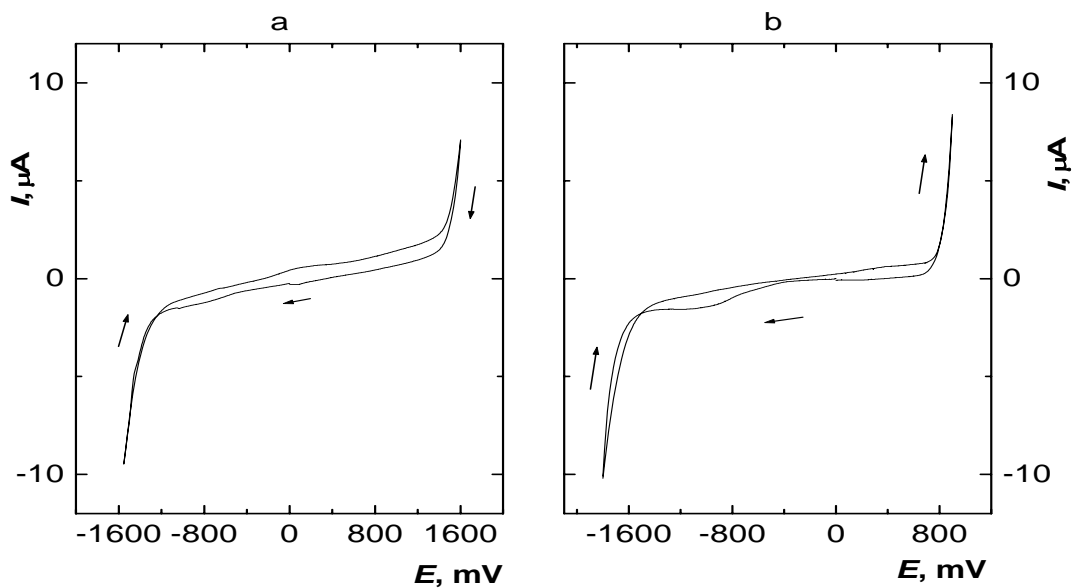
Mez stanovitelnosti (LOD) byla počítána jako desetinásobek směrodatné odchylky stanovení sledované látky o koncentraci odpovídající nejnižšímu bodu příslušné kalibrační přímky³.

Výsledky a diskuse

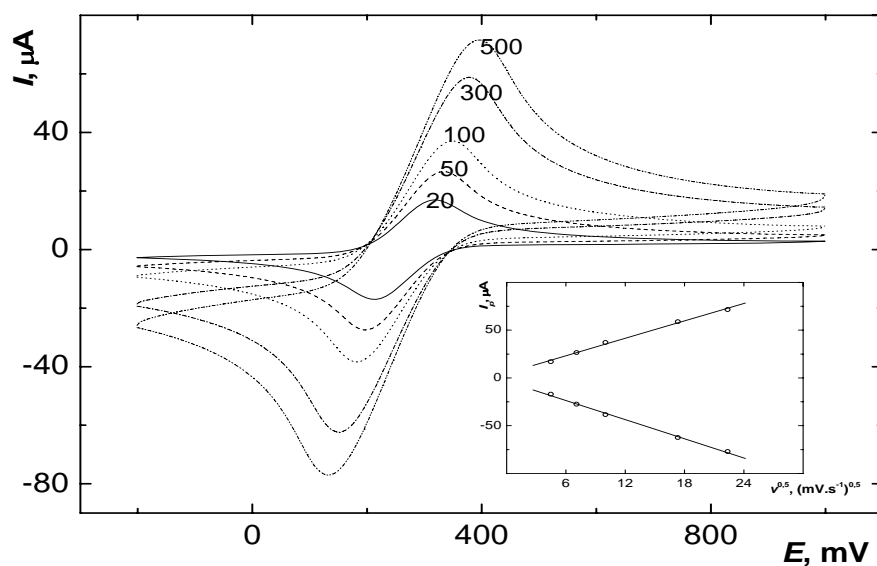
Ze spektrofotometrického studia stálosti zásobního roztoku 4-AB uchovávaného za nepřístupu světla vyplynulo, že tento roztok je dostatečně stálý po dobu nejméně 30 dní.

Mezi významné vlastnosti BDDFE patří široké potenciálové okno a nízký zbytkový proud. Tato skutečnost byla ověřena naměřením cyklických voltamogramů $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ roztoku kyseliny chloristé a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ roztoku hydroxidu sodného, které jsou znázorněny na obr. 2. Použitá rychlost nárůstu potenciálu byla 20 mV.s^{-1} .

Elektroda byla testována redoxním systémem ferrokyanid/ferrikyanid⁴ tak, že byly naměřeny cyklické voltamogramy $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ferrokyanidu draselného v 1 mol.L^{-1} chloridu draselném při různých rychlostech polarizace. Velikosti proudů pík byly vyneseny proti druhé odmocnině z rychlosti polarizace a byla zjištěna lineární závislost. To vypovídá o ději kontrolovaném difúzí (viz obr. 3).

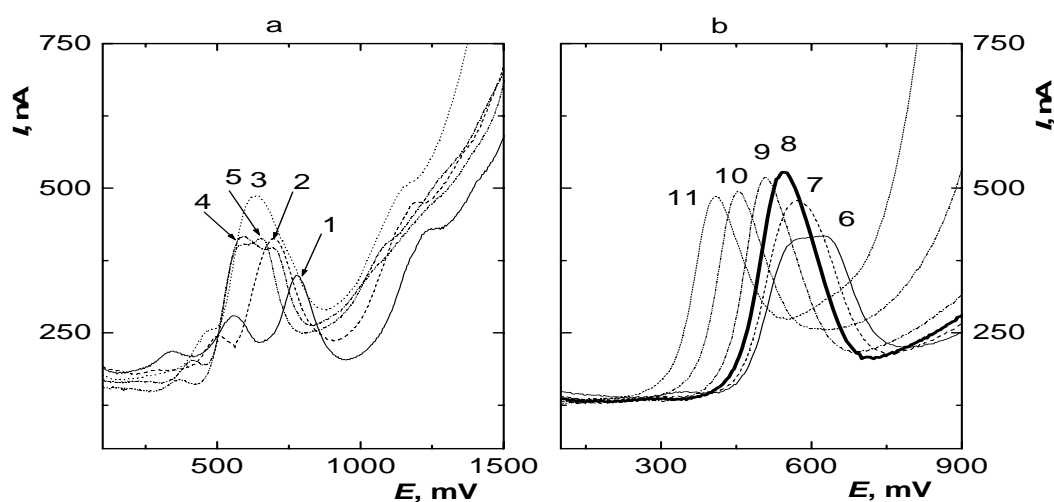


Obr. 2: Cyklické voltamogramy $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ kyseliny chloristé (a) a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ hydroxidu sodného (b) měřené při rychlosti polarizace 20 mV.s^{-1} na BDDFE.



Obr. 3: Cyklické voltamogramy $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ferrokyanidu draselného v 1 mol.L^{-1} chloridu draselném při různých rychlostech polarizace uvedených v jednotkách mV.s^{-1} u příslušných křivek; na vloženém grafu je znázorněna lineární závislost proudů píků na odmocnině z rychlosti polarizace.

Na základě podrobného studia vlivu pH na chování studovaných látek při DPV na BDDFE (viz obr. 4) byla zvolena hodnota pH 9 jako nejvhodnější pro stanovení 4-AB.



Obr. 4: Voltamogramy 4-AB měřené na BDDFE v prostředí BR pufru při pH 2 (1), pH 3 (2), pH 4 (3), pH 5 (4), pH 6 (5), pH 7 (6), pH 8 (7), **pH 9 (8)**, pH 10 (9), pH 11 (10) a pH 12 (11).

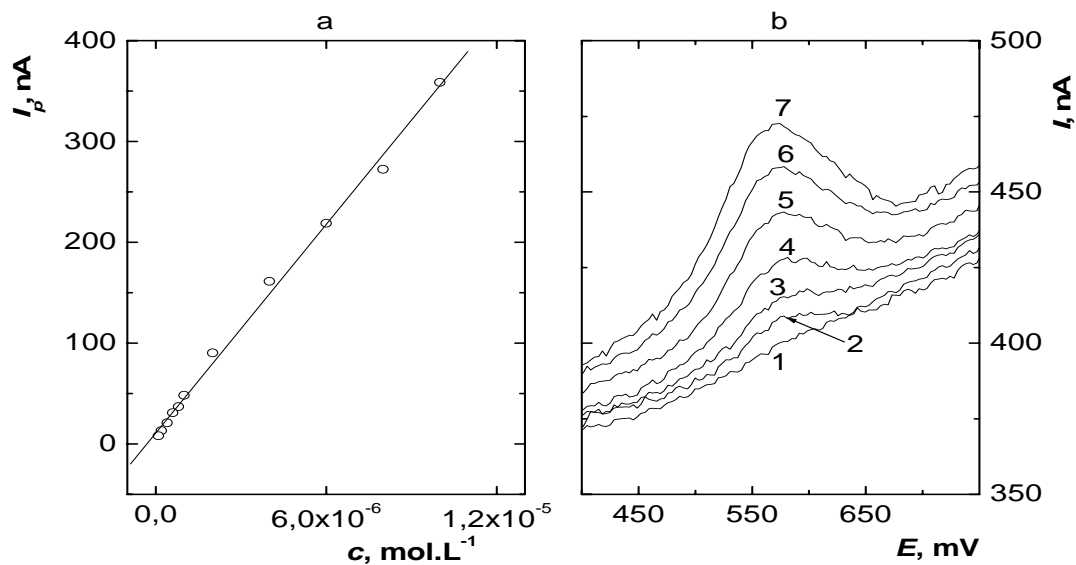
Koncentrační závislost byla proměřena v rozsahu 1.10^{-7} mol.L⁻¹ až 1.10^{-5} mol.L⁻¹. Na obr. 5 je znázorněna tato závislost a DP voltamogramy odpovídající nejnižšímu dosažitelnému koncentračnímu rozmezí. Parametry získané lineární kalibrační závislosti jsou shrnuty v tabulce I.

Tabulka I: Parametry kalibrační přímky pro stanovení 4-AB metodou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 9.

Koncentrace [mol.L ⁻¹]	Směrnice [nA.mol ⁻¹ .L]	Úsek [nA]	Koef. korelace	LOD [mol.L ⁻¹]
$(1-100).10^{-7}$	$3,45.10^7$	10,84	0,99805	$1,8.10^{-7}$

Závěr

Bylo prostudováno chování a nalezeny optimální podmínky pro stanovení 4-aminobifenylu při diferenční pulsní voltametii pomocí borem dopované diamantové filmové elektrody v koncentračním rozmezí 1.10^{-7} mol.L⁻¹ až 1.10^{-5} mol.L⁻¹.



Obr. 5: Koncentrační závislost v celém naměřeném rozsahu (a) a vybrané voltamogramy (b) 4-AB změřené technikou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 9; c (4-AB): 0 (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,4 (4); 0,6 (5); 0,8 (6) a 1,0 (7) $\mu\text{mol.L}^{-1}$

Poděkování

Tento výzkum byl finančně podporován MŠMT ČR (projekt LC 06035).

Literatura

- 1 International Agency for Research on Cancer (IARC). *IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man*. Vol. 1. WHO, Lyon 1972.
- 2 Chailapakul O., Siangproh W., Tryk D. A.: *Sensor Letters* 4, 99 (2006).
- 3 Beyermann K.: *Organic Trace Analysis*, str. 45. Ellis Horwood, Chichester 1984.
- 4 Fischer A. E., Show Y., Swain G. M.: *Anal. Chem.* 76, 2553 (2004).