

VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ OXYFLUORFENU NA STŘÍBRNÉ PEVNÉ AMALGAMOVÉ ELEKTRODĚ

Novotný Vít a Barek Jiří

UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí, Katedra analytické chemie,
Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Albertov 6, 128 43 Praha 2,
E-mail: novotny_vit@volny.cz, Barek@natur.cuni.cz

Úvod

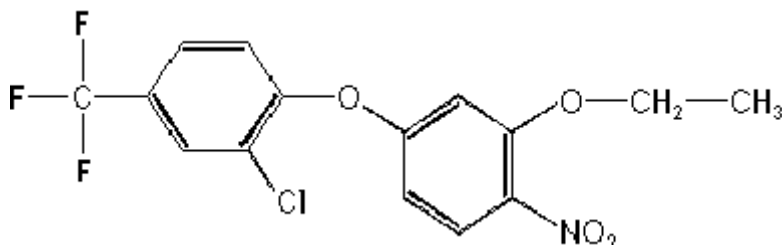
Oxyfluorfen patří do skupiny herbicidů odvozených od difenyletheru. Herbicidy odvozené od této struktury působí inhibiči rostlinné protoporphyrinogen oxidasy ⁽¹⁾. Je široce používán při ochraně zemědělských plodin proti plevelům. Oxyfluorfen má sice nízkou toxicitu pro teplokrevné živočichy, pro studenokrevné vodní živočichy je však značně toxický ⁽²⁾. Pokud uvážíme tato fakta a skutečnost, že Oxyfluorfen je polarograficky aktivní, pak je jistě odůvodněné pokusit se vypracovat metodu jeho elektrochemického stanovení. Pro voltametrické redukce jsou nejvhodnější rtuťové elektrody pro jejich atomicky hladký povrch, snadnou obnovitelnost povrchu a mimořádně široké potenciálové okno v katodické oblasti. V poslední době je však vzhledem k obavám z toxicity rtuti věnována pozornost její náhradě jinými elektrodovými materiály. K nejúspěšnějším patří v této souvislosti elektrody na bázi tuhých amalgamů. ⁽³⁾ Stříbrná tuhá amalgamová elektroda (Ag-SAE) je skleněná kapilára se zúženým koncem, ve kterém je kontakt zaveden do stříbrného prášku napěchovaného do zúžené části elektrody. Ponořením do rtuti se uvnitř elektrody vytvoří tuhá stříbrná amalgáma s meniskem kapalné amalgámy. Stříbrná amalgáma je netoxická a její elektrochemické vlastnosti se téměř neliší od rtuti. Nevýhodou oproti kapající rtuťové elektrodě je vliv historie elektrody. Aby bylo měření touto elektrodou reprodukovatelné, elektroda se **amalgamuje** ponořením do rtuti, **aktivuje** vložením záporného potenciálu a **regeneruje** střídavým vkládáním dvou rozdílných potenciálů.

Cílem této práce je nalezení optimálních podmínek pro stanovení Oxyfluorfenu na meniskem modifikované stříbrné pevné amalgamové elektrodě (m-AgSAE) s cílem dosáhnout co nejnižší meze stanovitelnosti.

Experimentální část

Reagencie

Studovaná látka



C.A.S. Name: 2-chloro-1-(3-ethoxy-4-nitrofenoxy)-4-(trifluoromethyl)benzene

(99%, Sigma – Aldrich Laborchemikalien, Německo). Zásobní roztok oxyfluorfenu o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ byl připraven rozpuštěním 0,0362 g této látky ve 100 mL methanolu. Roztoky o nižších molaritách byly připravovány přesným ředěním zásobních roztoků oxyfluorfenu methanolem. Všechny roztoky byly uchovávány ve tmě v lednici. Další použité chemikálie: kyselina boritá, octová kyselina (99%), kys. fosforečná (85%), hydroxid sodný, chlorid draselný, methanol, všechny chemikálie čistoty p. a., Lachema Brno, ČR. Brittonovy-Robinsonovy pufrы o kýženém pH byly připraveny smísením $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH s roztokem obsahujícím 0,04 M kyselinu boritou, fosforečnou a octovou. Hodnota pH byla měřena digitálním pH-metrem Jenway 4330 (Jenway, Essex, Velká Británie) s kombinovanou skleněnou elektrodou (typ 924 005) kalibrovanou standardními vodnými roztoky pufrů. Pro přípravu vodných roztoků byla používána deionizovaná voda (Milipore, USA) Používané roztoky byly uchovávány ve skleněných nádobách.

Aparatura

Při všech polarografických a voltametrických technikách byla použita sestava Eco-Tribo Polarograf se softwarem PolarPro verze 4.0, firma Polaro-Sensors, Praha, ČR. Software pracoval v operačním systému Windows 98 (Microsoft Corp.).

Jednotlivá měření byla prováděna ve tříelektrodovém zapojení, kdy byla jako referentní použita argentochloridová elektroda ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl) typu RAE 113, Monokrystaly, Turnov. Jako pomocná elektroda byla pak použita platinová drátková elektroda. Při DPV byly na elektrody vkládány pulsy o šířce 80 ms a modulační amplitudě -50 mV , byla použita rychlost nárůstu potenciálu 20 mVs^{-1} .

Pro obnovení povrchu elektrody byly prováděny tyto operace:

Amalgamace: Ponořením elektrody do kapalné rtuti asi na 15 s se obnovil celý meniskus. Amalgamace byla prováděna pokud nastaly komplikace s pasivací elektrody neodstranitelné jinými metodami.

Elektrochemická aktivace: Aktivace byla prováděna v roztoku $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ KCl, který nebyl probubláván dusíkem, vložením napětí $-2,2 \text{ V}$ po dobu 600 s. Aktivace byla prováděna po amalgamací, při pasivovaném povrchu elektrody a při přerušení práce na dobu delší než jednu hodinu.

Regenerace: Skokové střídání potenciálu E_{in} odpovídajícímu pozitivnějšímu konci potenciálového okna a potenciálu začínající redukce základního elektrolytu E_{fin} v intervalech 0,1 s po dobu 30 s. Potenciálový program končil vždy při zápornějším potenciálu.

Spektrofotometrická kontrola stálosti zásobního roztoku byla prováděna na přístroji Hewlett Packard 8453 Diode Array Spectrophotometer v křemenných kyvetách měrné tloušťky 1 mm.

Pracovní postupy

Při voltametrických měřeních bylo do odměrné baňky na 10 ml odpipetováno příslušné množství roztoku oxyfluorfenu, bylo přidáno 5 ml methanolu a pak byl roztok doplněn BR pufrům o příslušném pH po značku. Takto připravený roztok byl po promíchání převeden do polarografické nádoby a zbaven kyslíku pětiminutovým probubláváním dusíkem. Poté byl proveden záznam voltametrické křivky. Všechny křivky byly měřeny třikrát a poté statisticky vyhodnoceny. Všechna měření byla prováděna za laboratorní teploty. Mez stanovitelnosti byla počítána s pomocí programu ADSTAT, který ji počítá jako nejmenší hodnotu signálu, pro kterou je relativní směrodatná odchylka predikce z kalibračního grafu rovna číslu 0,1.

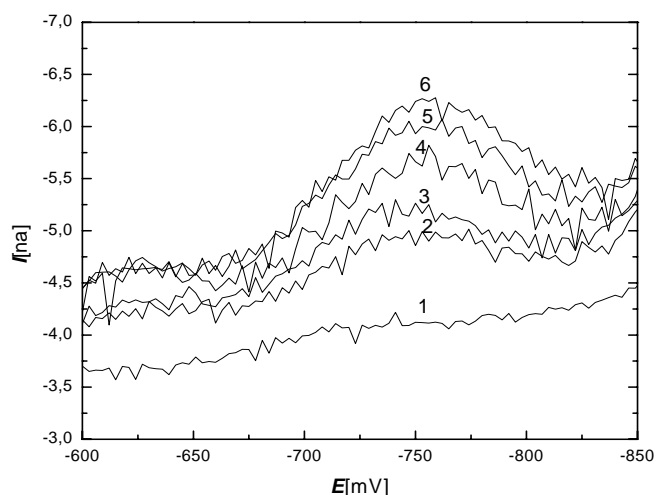
Pro kontrolu stálosti zásobního roztoku oxyfluorfenu bylo použito měření absorbance při vlnové délce 273 nm.

Výsledky a diskuse

Na základě podrobného studia vlivu pH na chování oxyfluorfenu při diferenční pulsní voltametii na m-AgSAE byly zjištěno, že pro stanovení této látky je optimální roztok britonova robinsonova pufru o pH 12 a methanolu v poměru 1:1.

Tab. 1. Charakteristiky kalibračních přímek stanovení oxyfluorfenu metodou DPV na m-AgSAE v roztoku BR pufru o pH 12 ve směsi s methanolem v poměru 1:1.

c [mol.L ⁻¹]	směrnice [nA.L.mol ⁻¹]	úsek [nA]	R	L_Q [mol.L ⁻¹]
$2 \cdot 10 \cdot 10^{-6}$	$-8,87 \cdot 10^{-5}$	0,017	-0,9965	n/a
$2 \cdot 10 \cdot 10^{-7}$	$-9,53 \cdot 10^{-5}$	-0,397	-0,9667	$7,07 \cdot 10^{-7}$



Obr. 1 DP voltamogramy oxyfluorfenu v nejnižším dosažitelném koncentračním rozmezí $2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹.

Závěr

Bylo prostudováno chování oxyfluorfenu při diferenční pulsní voltametii na meniskem modifikované stříbrné pevné amalgamové elektrodě. Byly nalezeny optimální podmínky pro jejich stanovení v koncentračním rozmezí $1 \cdot 10^{-4}$ až $2 \cdot 10^{-7}$ mol.L⁻¹.

Poděkování

Tento výzkum byl finančně podporován Grantovou agenturou Univerzity Karlovy (projekt 332/2005/B-CH/PřF).

Literatura

1. Hiroshi Matsumoto, Jeung Joo Lee, Kozo Ishizuka
Pestic. Biochem. Physiol. 47, 113 -118, (1993).
2. <http://extoxnet.orst.edu/pips/oxyfluor.htm>
Staženo 29. 5. 2006
3. Bogdan Yosypchuk *PhD* Disertační Práce. FCHT, Univerzita Pardubice, Pardubice, 2003.