

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

STANOVENÍ STOPOVÝCH MNOŽSTVÍ 1-NITRONAFTALENU POMOCÍ MODERNÍCH POLAROGRAFICKÝCH A VOLTAMETRICKÝCH METOD NA RTUŤOVÝCH ELEKTRODÁCH*

KAROLÍNA PECKOVÁ, JIŘÍ BAREK a JIŘÍ ZIMA

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

Došlo dne 28.VII.2001

Klíčová slova: 1-nitronaftalen, polarografie, voltametrie, rtuťová kapková elektroda

Úvod

V poslední době je věnována stále větší pozornost sledování různých typů chemických karcinogenů v našem životním prostředí. Zajímavou skupinu těchto látek tvoří nitrované polycyklické aromatické uhlovodíky (NPAH), jejichž koncentrace v různých složkách životního prostředí je sice zpravidla výrazně nižší nežli koncentrace matečných polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH), avšak jejich mutagenita je v řadě případů mnohonásobně vyšší¹. Na rozdíl od PAH, které jsou zpravidla mutagenní až po předchozí metabolické aktivaci, patří mnohé NPAH mezi přímé mutageny. Různé typy NPAH byly nalezeny ve výfukových plynech diesellových a benzinových motorů, v emisích spaloven a závodů na výrobu hliníku, v produktech hoření pevných paliv, v cigaretovém kouři, tonerech pro kopírovací stroje a dále ve vodách, sedimentech vodních toků a potravinách².

Ke stanovení stopových množství těchto látek se používají zejména chromatografické metody³, zatímco moderním polarografickým či voltametrickým metodám je věnována pozornost teprve v poslední době^{4,5}. Na základě snadné elektrochemické redukovatelnosti nitroskupiny^{6,7} lze přitom očekávat, že právě tyto metody mohou být ekonomicky výhodnou, provozně nenáročnou a přitom dostatečně citlivou alternativou k převládajícím metodám spektrometrickým a separačním. Proto byla v předkládané práci věnována pozornost nalezení vhodných podmínek pro stanovení 1-nitronaftalenu (1-NN) na běžně rozšířených rtuťových elektrodách s cílem dosáhnout co nejnižší meze stanovitelnosti. K tomuto účelu byla použita jednak klasická rtuťová kapková elektroda (DME) ve spojení s tast polarografií (DCTP) a diferenční pulsní polarografií (DPP) a jednak visící rtuťová kapková elektroda (HMDE) ve

spojení s diferenční pulsní voltametrií (DPV) a adsorpční rozpouštěcí voltametrií (AdSV).

Experimentální část

Reagencie

Zásobní roztok 1-nitronaftalenu v methanolu o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ byl připraven rozpuštěním 0,01732 g látky ve 100 ml tohoto rozpouštědla. Roztoky o nižších molaritách byly připravovány přesným ředěním zásobního roztoku methanolem. Všechny roztoky byly uchovávány ve tmě za laboratorní teploty. Dále byly použity kyseliny boritá, octová, fosforečná, hydroxid sodný, methanol a dichlormethan (vše čistoty p.a., Lachema, Brno, Česká republika) a hexan (čistota pro organickou stopovou analýzu, Merck, Darmstadt, Německo). Brittonovy-Robinsonovy tlumivé roztoky o příslušném pH byly připraveny obvyklým způsobem⁸. pH těchto roztoků i pH jejich směsí s methanolem bylo kontrolováno digitálním pH metrem Jenway (Jenway, Essex, Velká Británie) s kombinovanou skleněnou elektrodou, kalibrovaným na standardní vodné roztoky pufrů. Pro přípravu vodných roztoků byla používána deionizovaná voda (Millipore Q-plus systém, Millipore, USA). Používané roztoky byly uchovávány ve skleněných nádobách.

Aparatura

Byl používán Eko-Tribo polarograf s řídicím programem PolarPro verze 2.0 (Polaro-Sensors, Praha, Česká republika) pracujícím v operačním systému Windows 3.11 (Microsoft, USA). Bylo pracováno v tříelektrodovém zapojení s nasycenou argentschloridovou referenční elektrodou a platinovou drátkovou pomocnou elektrodou. Při DCTP a DPP byla používána klasická rtuťová kapková elektroda (DME), rychlost polarizace 4 mV.s^{-1} , elektronicky řízená doba kapky 1 s a výška rtuťového rezervoáru 64 cm. Při této výšce rezervoáru měla použitá DME dobu kapky $\tau = 6,9 \text{ s}$ a průtokovou rychlost $m = 0,39 \text{ mg.s}^{-1}$ (měřeno v $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ KCl proti nasycené argentschloridové elektrodě). Při DPV a AdSV byla používána HMDE typu UM μ E (Polaro-Sensors, Praha, Česká republika). Velikost kapky byla dána otevřením ventilku po dobu 100 ms. Pokud není uvedeno jinak, byly při pulsních technikách na elektrody vkládány pulsy o šířce 100 ms a modulační amplitudě -50 mV . Při technice DPV byla vždy použita rychlost nárůstu potenciálu 20 mV.s^{-1} .

Pracovní postupy

Při záznamu polarogramů či voltamogramů bylo postupováno následujícím způsobem: Do odměrné baňky na objem 10 ml bylo odpipetováno příslušné množství roztoku 1-nitro-

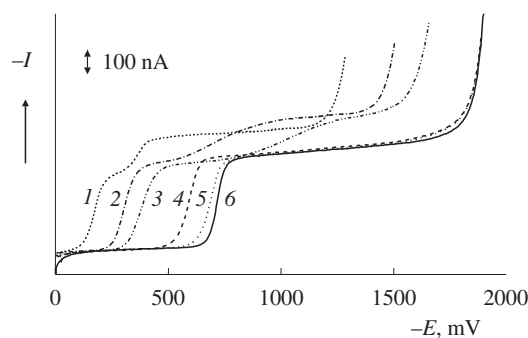
* Tato práce získala 2. místo v soutěži o cenu firmy Merck za nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytická chemie 2.2.2001 v Olomouci.

Tabulka I

Vliv pH na tast a DP polarogramy a DP voltamogramy 1-nitronaftalenu ($c = 1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) v prostředí Brittonův-Robinsonův pufr – methanol (1:1)

pH ^a	pH ^b	Tast polarografie				DP polarografie				DP voltametrie			
		$-E_{1/2}^1$ [mV]	$-I_{\text{lim}}^1$ [nA]	$-E_{1/2}^2$ [mV]	$-I_{\text{lim}}^2$ [nA]	$-E_p^1$ [mV]	$-I_p^1$ [nA]	$-E_p^2$ [mV]	$-I_p^2$ [nA]	$-E_p^1$ [mV]	$-I_p^1$ [nA]	$-E_p^2$ [mV]	$-I_p^2$ [nA]
2,0	2,7	178	262	396	85	172	364	360	81	154	504	348	140
3,0	4,1	241	316	566	104	238	440	532	55	233	494	513	64
4,0	4,9	302	333	715	80	300	369	719	28	287	453	656	36
5,0	5,9	365	363	1015	106	373	328	1054	26	356	422	969	26
6,0	7,0	456	376	– ^c	– ^c	473	331	– ^c	– ^c	439	435	– ^c	– ^c
7,0	8,0	524	367	– ^c	– ^c	529	397	– ^c	– ^c	508	481	– ^c	– ^c
8,0	8,7	575	363	– ^c	– ^c	576	391	– ^c	– ^c	552	480	– ^c	– ^c
9,0	9,3	623	346	– ^c	– ^c	627	377	– ^c	– ^c	585	493	– ^c	– ^c
10,0	10,3	682	367	– ^c	– ^c	684	386	– ^c	– ^c	637	493	– ^c	– ^c
11,0	11,2	713	373	– ^c	– ^c	700	519	– ^c	– ^c	678	496	– ^c	– ^c
12,0	12,2	708	365	– ^c	– ^c	696	550	– ^c	– ^c	692	665	– ^c	– ^c

^a pH použitého Brittonova-Robinsonova pufru, ^b výsledné pH směsi Brittonův-Robinsonův pufr – methanol, $E_{1/2}^1$ – půlvlnový potenciál první vlny, I_{lim}^1 – limitní difuzní proud první vlny, $E_{1/2}^2$ – půlvlnový potenciál druhé vlny, I_{lim}^2 – limitní difuzní proud druhé vlny, E_p^1 – potenciál prvního píku, I_p^1 – proud prvního píku, E_p^2 – potenciál druhého píku, I_p^2 – proud druhého píku, ^c nevyhodnotitelná druhá vlna či pík



Obr. 1. Polarogramy 1-nitronaftalenu ($c = 1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) měřené technikou DCTP na DME v prostředí Brittonův-Robinsonův pufr – methanol (1:1) o výsledném pH 2,7 (1), 4,9 (2), 5,9 (3), 8,7 (4), 10,3 (5), 12,2 (6)

naftalenu o potřebné koncentraci v methanolu, 3 ml methanolu a 5 ml Brittonova-Robinsonova pufru o příslušném pH a doplněno na 10 ml methanolem. Takto připravený roztok byl po promíchání převeden do polarografické nádoby a zbaven kyslíku pětiminutovým probubláváním dusíkem. Před vstupem dusíku do nádoby byla zařazena promývačka obsahující směs vody a methanolu ve stejném poměru jako analyzovaný roztok. Při AdSV byla akumulace prováděna v míchaném roztoku, po skončení akumulace bylo míchání vypnuto a po 15 s byl v ustáleném roztoku proveden záznam. Všechny křivky byly měřeny třikrát. Příprava roztoků s nižším obsahem methanolu probíhala analogickým způsobem. Všechna měření byla prováděna za laboratorní teploty. Mez stanovitelnosti (L_Q) byla počítána pomocí programu ADSTAT (TriloByte Statistical Software, Pardubice, Česká republika), který ji počítá jako nejmenší hodnotu signálu, pro kterou je relativní

směrodatná odchylka predikce z kalibračního grafu dostatečně malá, rovná hodnotě 0,1 (cit. ⁹).

Výsledky a diskuse

Jak je patno z tabulky I a obr. 1, poskytuje 1-nitronaftalen v oblasti pH 2,7–5,9 při DCTP na DME dvě vlny. Půlvlnový potenciál obou vln se s rostoucím pH posouvá k zápornějším hodnotám. Druhá, evidentně ireverzibilní vlna, v oblasti vyšších pH mizí a látka poskytuje jen jednu vlnu, jejíž výška se s pH prakticky nemění. Výška obou vln při klasické DC polarografii je přímo úměrná odmocnině z výšky rtuťového rezervoáru, což potvrzuje, že se jedná o limitní proud kontrolovaný difuzí. Na základě analogie s chováním řady aromatických nitrosloženin^{6,7} lze předpokládat, že první vlna odpovídá čtyřelektronové redukci $-\text{NO}_2$ skupiny na $-\text{NHOH}$ skupinu a druhá vlna následně dvouelektronové redukci skupiny $-\text{NHOH}$ až na skupinu $-\text{NH}_2$.

Z obr. 2 a 3 i z tabulky I je patno, že chování 1-nitronaftalenu při DPP na DME či DPV na HMDE v podstatě odráží jeho chování při tast polarografii. Z obr. 1–3 je patno, že nejlépe vyvinuté a nejsnáze vyhodnotitelné vlny při DCTP na DME či píky při DPP na DME a DPV na HMDE byly získány v prostředí o pH 12,2. Proto byly kalibrační závislosti pro všechny tyto techniky proměřeny ve směsi 0,01 mol.l⁻¹ NaOH-methanol (1:1). V případě DPV na HMDE byl pro proměření kalibračních závislostí použit roztok obsahující methanol a 0,01 mol.l⁻¹ NaOH v poměru 1:9 o výsledném pH roztoku 12,0, neboť snížení obsahu methanolu vedlo ke zvýšení píků 1-nitronaftalenu. Parametry proměřených koncentračních závislostí jsou uvedeny v tabulce II, z níž je patrna značná citlivost zejména pulsních metod.

Dále byla věnována pozornost možnosti dalšího zvýšení citlivosti pomocí adsorpční akumulace 1-nitronaftalenu na

povrchu HMDE. Jelikož zvýšený obsah methanolu negativně ovlivňuje adsorpci 1-nitronaftalenu, byl jako základní elektrolyt použit roztok $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ NaOH s přidavkem 2–10 μl zásobního roztoku stanovované látky v methanolu. Vliv po-

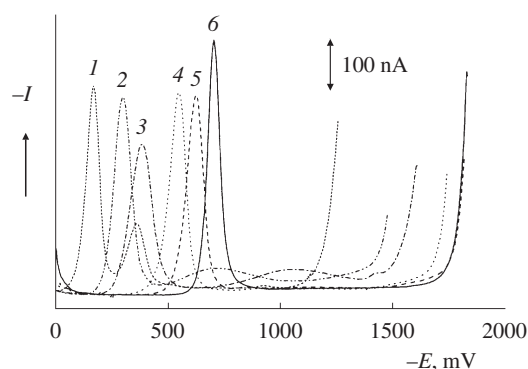
tenciálu akumulace na výšku píku byl proměřen v rozmezí –100 až –500 mV v prostředí $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ NaOH při koncentraci 1-nitronaftalenu $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$. Roztok byl při akumulaci míchán a doba akumulace byla 60 s. Jako optimální potenciál

Tabulka II

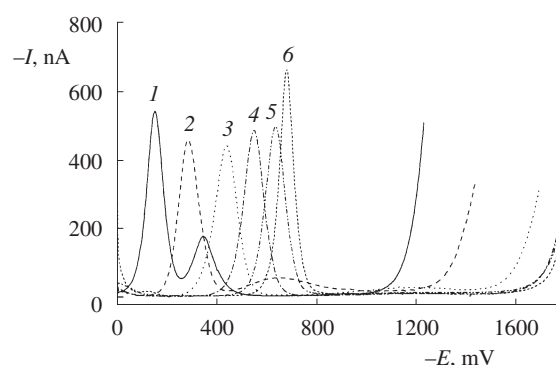
Parametry kalibračních přímků pro stanovení 1-nitronaftalenu moderními polarografickými a voltametrickými metodami

Technika	Prostředí	c [mol.l^{-1}]	Úsek [nA]	Směrnice [$\text{nA.mol}^{-1}.\text{l}$]	Korelační koeficient	L_Q^a [mol.l^{-1}]
DCTP/DME	$0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ NaOH – methanol (1:1)	$(2-10) \cdot 10^{-5}$ $(0,8-10) \cdot 10^{-6}$	–1,63 0,57	$3,25 \cdot 10^6$ $2,97 \cdot 10^6$	0,9950 0,9987	– $1 \cdot 10^{-6}$
DPP/DME	$0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ NaOH – methanol (1:1)	$(2-10) \cdot 10^{-5}$ $(2-10) \cdot 10^{-6}$	1,37 –1,03	$4,86 \cdot 10^6$ $5,12 \cdot 10^6$	0,9987 0,9982	– –
DPV/HMDE	$0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ NaOH – methanol (9:1)	$(2-10) \cdot 10^{-7}$ $(2-10) \cdot 10^{-6}$	0,05 0,83	$5,22 \cdot 10^6$ $2,84 \cdot 10^7$	0,9993 0,9991	$1 \cdot 10^{-7}$ –
AdSV/HMDE ^b	$0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ NaOH	$(2-10) \cdot 10^{-8}$ $(1-10) \cdot 10^{-8}$	0,04 0,06	$2,58 \cdot 10^7$ $1,03 \cdot 10^8$	0,9952 0,9953	$3 \cdot 10^{-8}$ $2 \cdot 10^{-8}$

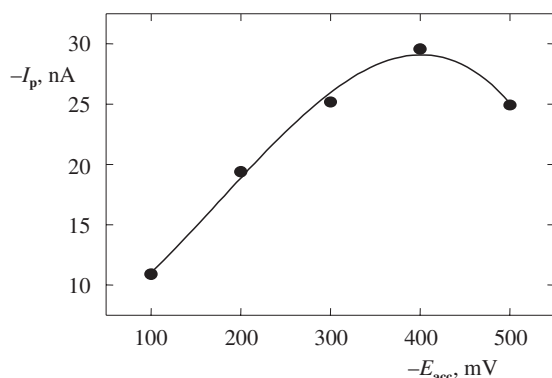
^a L_Q – mez stanovitelnosti, ^b $E_{\text{acc}} = -400 \text{ mV}$, $t_{\text{acc}} = 60 \text{ s}$



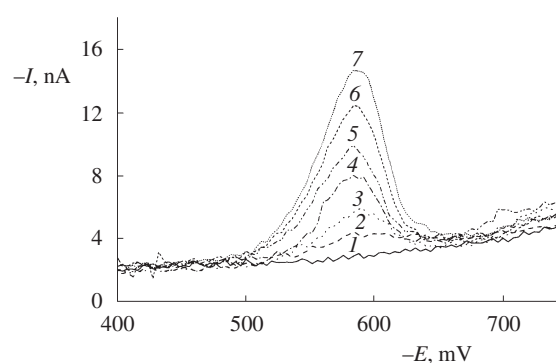
Obr. 2. Polarogramy 1-nitronaftalenu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) měřené technikou DPP na DME v prostředí Brittonův-Robinsonův pufr – methanol (1:1) o výsledném pH 2,7 (1), 4,9 (2), 5,9 (3), 8,0 (4), 9,3 (5), 12,2 (6)



Obr. 3. Voltamogramy 1-nitronaftalenu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) měřené technikou DPV na HMDE v prostředí Brittonův-Robinsonův pufr – methanol (1:1) o výsledném pH 2,7 (1), 4,9 (2), 7,0 (3), 8,7 (4), 10,3 (5), 12,2 (6)



Obr. 4. Závislost proudu píku I_p 1-nitronaftalenu ($c = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$) měřené technikou AdSV na HMDE na potenciálu akumulace v míchaném roztoku $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ NaOH při době akumulace $t_{\text{acc}} = 60 \text{ s}$



Obr. 5. Voltamogramy 1-nitronaftalenu měřené technikou AdSV na HMDE v $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ NaOH, potenciál akumulace –400 mV, doba akumulace 60 s, c (1-nitronaftalen) = 0 (1), $1 \cdot 10^{-8}$ (2), $2 \cdot 10^{-8}$ (3), $4 \cdot 10^{-8}$ (4), $6 \cdot 10^{-8}$ (5), $8 \cdot 10^{-8}$ (6), $1 \cdot 10^{-7}$ (7) mol.l^{-1}

akumulace byla zvolena hodnota -400 mV, při níž byly získány nejvyšší, snadno vyhodnotitelné a dobře reprodukovatelné píky (viz obr. 4). Na základě proměření vlivu doby akumulace na výšku píky byla pro koncentrační rozmezí $(1-10) \cdot 10^{-8}$ mol.l⁻¹ zvolena jako optimální doba akumulace 60 s. Při této době akumulace byly píky dobře vyvinuté a dostatečně vysoké a její další prodlužování již nebylo účelné. Parametry kalibračních přímek proměřených za těchto podmínek jsou uvedeny v tabulce II, odpovídající voltamogramy jsou znázorněny na obr. 5. Pokus o stanovení 1-nitronaftalenu v koncentračním rozmezí $(2-10) \cdot 10^{-9}$ mol.l⁻¹ při použití doby akumulace 300 s v míchaném roztoku nebyl úspěšný vzhledem ke špatné reprodukovatelnosti výšky píků získaných za těchto podmínek¹⁰.

Závěr

Cílem práce bylo nalézt podmínky umožňující dosažení co nejnižších mezí stanovitelnosti na použitých rtuťových elektrodách. Jako nejcitlivější se ukázala dle předpokladů technika AdSV na HMDE. Díky nízké polaritě a přítomnosti rozsáhlého aromatického systému se NPAH zpravidla dobře adsorbují na elektrodu^{11,12} a mohou být stanoveny v koncentračním řádu $(1-10) \cdot 10^{-9}$ mol.l⁻¹. Aromatický systém 1-nitronaftalenu však není tak rozsáhlý, což mohlo být příčinou jeho menší akumulace v tomto koncentračním rozmezí. Dosažená mez stanovitelnosti 1-nitronaftalenu pro techniku AdSV byla tak vyšší a srovnatelná s mezí stanovitelnosti pro DPV na HMDE. Právě tato technika je použitelná např. při sledování účinnosti fotochemické destrukce 1-nitronaftalenu či při stanovení této látky v pitné či říční vodě po její předběžné separaci a prekoncentraci pomocí extrakce tuhou fází¹⁰.

Autoři děkují za finanční podporu Fondu rozvoje vysokých škol (grant G4-1768/2001) a MŠMT ČR (Výzkumný záměr 113100002).

LITERATURA

1. Barek J., Cvačka J., Moreira J. C., Zima J.: Chem. Listy 90, 805 (1996).
2. Jacob J., Karcher W., Belliaro J. J., Dumler R., Boenke A.: Fresenius' J. Anal. Chem. 349, 755 (1991).
3. Cvačka J., Barek J., Fogg A. G., Moreira J. C., Zima J.: Analyst 123, 9R (1998).
4. Barek J., Cvačka J., Mejstřík V., Muck A., Zima J.: Crit. Rev. Anal. Chem. 29, 81 (1999).
5. Barek J., Pumera M., Muck A., Kadeřábková M., Zima J.: Anal. Chim. Acta 393, 141 (1999).
6. Kemula W., Krygowski T. M., v knize: *Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements – Organic Section* (Bard A. J., Lund H., ed.), sv. 13, str. 77. Dekker, New York 1979.
7. Fry A. J., v knize: *Chemistry of Amino, Nitroso and Nitro Compounds and Their Derivatives* (Patai S., ed.), str. 319. Wiley, Chichester 1982.
8. Sýkora V., Zátka V.: *Příruční tabulky pro chemiky*. SNTL, Praha 1967.
9. Meloun M., Militký J.: *Statistické zpracování experimentálních dat na osobním počítači*. FINISH, Pardubice 1992.
10. Pecková K.: *Diplomová práce*. Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Praha 2001.
11. Barek J., Kadeřábková M., Mejstřík V., Zima J.: *Electroanalysis*, v tisku.
12. Barek J., Zima J., Moreira J. C., Muck A.: Collect. Czech. Chem. Commun. 65, 1888 (2000).

K. Pecková, J. Barek, and J. Zima (*UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, Department of Analytical Chemistry, Charles University, Prague*): **Determination of Trace Amounts of 1-Nitronaphthalene by Modern Polarographic and Voltammetric Methods Using Mercury Electrodes**

Optimum conditions are described for the determination of 1-nitronaphthalene using fast polarography (limit of determination $L_Q = 1 \cdot 10^{-6}$ mol.l⁻¹) and differential pulse polarography ($L_Q = 1 \cdot 10^{-7}$ mol.l⁻¹) with a classic dropping mercury electrode and differential pulse voltammetry ($L_Q = 3 \cdot 10^{-8}$ mol.l⁻¹) and adsorptive stripping voltammetry ($L_Q = 2 \cdot 10^{-8}$ mol.l⁻¹) with a hanging mercury drop electrode.