

ELEKROCHEMICKÉ VLASTNOSTI UHLÍKOVÝCH PASTOVÝCH ELEKTROD MODIFIKOVANÝCH TENZIDY

Simona Žabčíková, Milan Sýs, Libor Červenka, Tomáš Mikysek a Karel Vytřas

Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice,
Studentská 573, 532 10 Pardubice
E-mail milan.sys@upce.cz

Souhrn

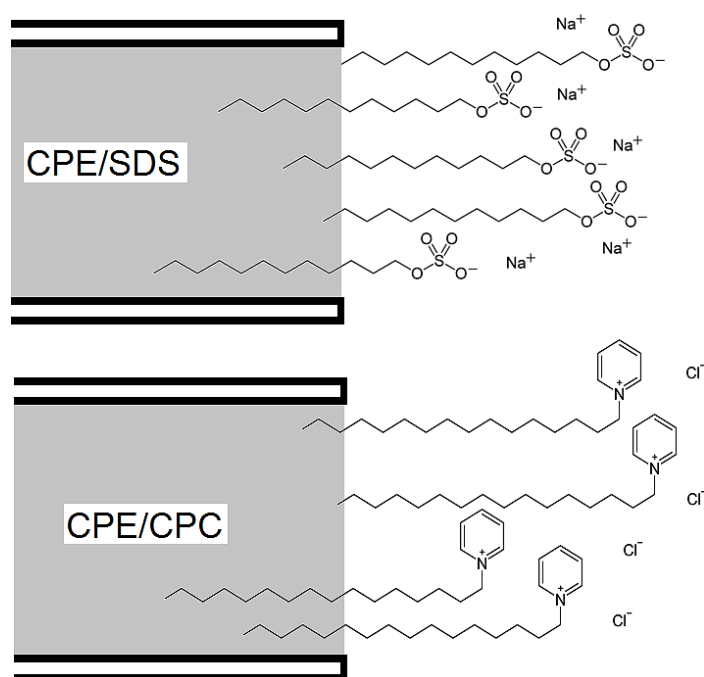
Tato vědecká práce je zaměřena na studium elektrochemických vlastností uhlíkových pastových elektrod modifikovaných povrchově aktivními látkami a jejich využití ve voltametričném stanovení lipofilních látek v kosmetických přípravcích, zejména v tučných rozpustných vitamínů s antioxidačními účinky, jež jsou používány jako konzervační látky. Dodecylsírán sodný a monohydrát hexadecylpyridinium chloridu byly použity jako možné modifikátory. Bylo zjištěno, že výběr a obsah použitého tenzidu u těchto heterogenních senzorů výrazně ovlivňuje elektrickou vodivost a mechanickou stabilitu v ryze organickém rozpouštědle, což hraje zásadní roli ve voltametričké detekci zmíněných vitamínů.

Úvod

Uhlíková pastová elektroda (“*Carbon paste electrode*“, CPE) byla v roce 1958 původně navržena Adamsem [1] pro voltametričká měření jako alternativa k tehdy velmi populární kapající rtuťové elektrodě využívané v polarografii. Původního záměru – zhotovit kapající elektrodu polarizovatelnou v oblasti kladných potenciálů – se sice nepodařilo dosáhnout, nicméně s rozvojem moderních voltametričkých technik, zejména zavedením rozpouštěcí (stripping) voltametrie postupně nacházela širší a širší uplatnění v oblasti elektroanalýzy obecně [2]. Z fyzikálního hlediska se jedná o disperzi uhlíkových částic (např. spektrografický uhlík, skelný uhlík, pyrolytický uhlík atp.) ve viskózním lipofilním pojivu (např. parafinovém či silikonovém oleji, vazelína, parafinovém vosku apod.); výslednou disperzi se nakonec naplní vhodné elektrodové těleso (držák) [3].

Jednoduchou modifikací (přimícháním dalších komponent, např. mediátorů v podobě prášků platinových kovů a oxidů kovů [4], enzymů [5], uhlíkových nanočástic [6],

tenzidů [7,8] apod.) lze dosáhnout rozdílně požadovaných vlastností. Elektrody modifikované aniontovým tenzidem, dodecylsíránem sodným (CPE/SDS), nebo kationtovým tenzidem, monohydrátem chloridu hexadecylpyridinia (CPE/CPC), představují specifické senzory (viz Obr. 1), které lze použít při voltametrických měření v ryze organických rozpouštědlech [2], lze je tedy eventuálně použít pro vývoj citlivých voltametrických metod určených ke stanovení lipofilních látek, jako jsou některá aditiva používaná v kosmetických přípravcích [9,10]. Těmito aditivy často bývají lipofilní vitamíny s antioxidačními vlastnostmi a jejich analogy (nejčastěji estery kyseliny octové, propionové či palmitové), které zabraňují nežádoucímu žluknutí tuků [11], a tak slouží jako konzervanty, neboť svojí přítomností prodlužují trvanlivost. Jako vzorové analyty byl zvolen jednak retinol acetát (vitamín A),



α -tokoferol (vitamín E); obě tyto sloučeniny mají silné antioxidační účinky [12]. V rámci předchozích studií bylo zjištěno, že α -tokoferol v nevodném prostředí poskytuje pouze jeden oxidační pík [13], zatímco u retinol acetátu byly pozorovány tři oxidační stupně [14]. Hodnoty potenciálů těchto tří oxidačních píků retinol acetátu jsou však v dostatečné vzdálenosti od proudové odezvy α -tokoferolu, lze je tudíž od sebe dobře odlišit.

Obrázek 1. Schématická struktura elektrodového povrchu uhlíkových pastových elektrod modifikovaných příslušným tenzidem.

Experimentální část

Použité chemikálie

Krystalický retinol acetát (vitamín A), (+)- α -tokoferol (vitamín E) z rostlinného oleje o koncentraci 1000 IU·g⁻¹, dodecylsírán sodný, monohydrát chloridu hexadecylpyridinia, acetonitril (ACN) pro HPLC o čistotě 99.8% a bezvodý LiClO₄ byly pořízeny od společnosti Sigma Aldrich (Praha, Česká Republika). Prášek ze spektrografického uhlíku o velikosti částic menších než 5 μ m z Graphite Týn, spol. s r.o. (Týnec nad Vltavou, Česká Republika) a

parafínový olej (PO) ze společnosti Merck (Darmstadt, Německo) byly použity pro přípravu pastových elektrod. Ostatní použité chemikálie měly požadovanou analytickou čistotu.

Přístrojové vybavení

Veškerá elektrochemická měření byla prováděna v klasickém tříelektrodovém zapojení v 50 ml skleněné voltametrické cele při laboratorních podmínkách. Pracovní uhlíková pastová elektroda modifikovaná jedním z vybraných tenzidů, referentní chloridostříbrná elektroda se solným můstkem ze společnosti Metrohm (Praha, Česká Republika) a platinový plíšek jako pomocná elektroda byly společně zapojeny k potenciostatu Autolab PGSTAT101 kompatibilním s programem Nova verze 1.11 z výše zmíněné společnosti.

Příprava modifikovaných elektrod

Aby nedocházelo ke znehodnocení elektrodového materiálu vlivem přítomnosti organického rozpouštědla, musí uhlíková pasta obsahovat dostatečně velké množství povrchově aktivní látky. V našem případě bylo pro přípravu optimálního elektrodového materiálu použito 0,5 g grafitového prášku, 0,2 g parafínového oleje a 0,3 g SDS. Homogenizace byla provedena v keramické třecí misce po dobu 20 minut. Výsledná pasta byla poté napěchována do dutiny (průměr 3 mm) teflonového držáku opatřeného kovovým pístem, který zajišťuje elektrický kontakt. Obecně platí, že čerstvě připravené elektrody, zvláště modifikované, by neměly být používány v žádném experimentu, neboť dost často vykazují nestabilní elektrochemické chování. Tento negativní jev se přičítá k neúplné homogenizaci. Doporučuje se proto před měřením odložit pastové elektrody při laboratorních podmínkách minimálně po dobu jednoho dne. Po tomto procesu „*auto-homogenizace*“ elektrody teprve skutečně poskytují stabilní elektrochemické signály. V poslední řadě je nutno zmínit, že povrch pastové elektrody byl po každém měření obnovován vytlačněním malého množství pasty a následným leštěním o vlhký filtrační papír.

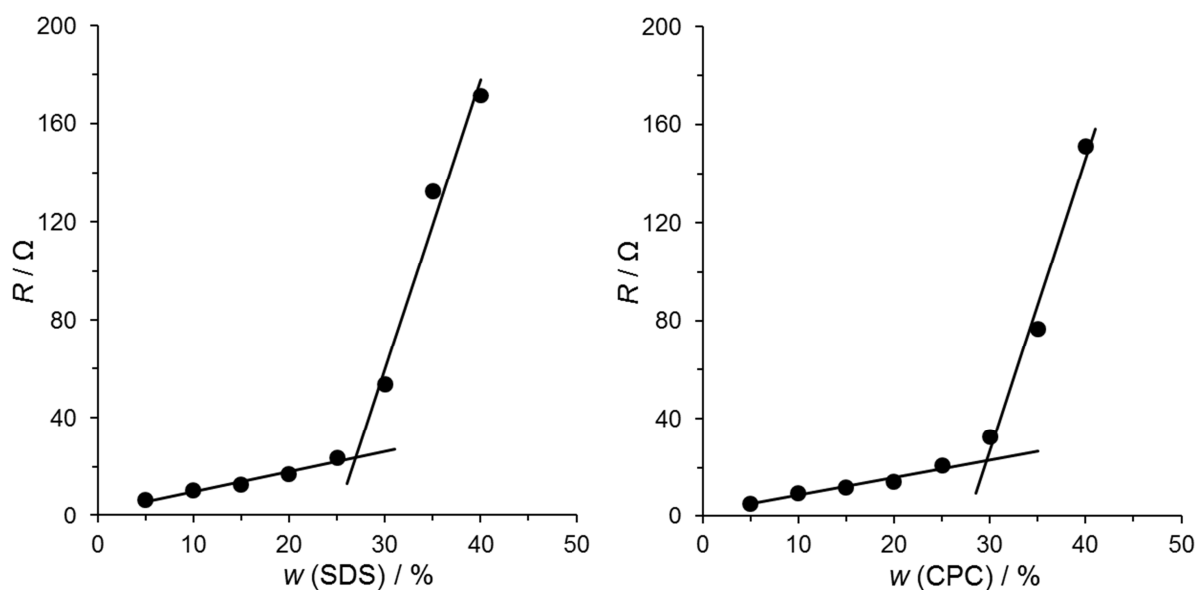
Postup měření

Veškerá měření lipofilních vitamínů musela být kvůli jejich nerozpustnosti ve vodě prováděna v $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku LiClO_4 v 99.8% ACN. Pro studium elektrochemického chování laboratorně připravených modifikovaných elektrod byla použita cyklická voltametrie (CV) pro potenciálové okno od -0.2 do $+1.2 \text{ V}$, při rychlosti skenování $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ s minimálně 5 cykly. Využití CPE/SDS a CPE/CPC v analýze kosmetických výrobků bylo ověřeno

pomocí square wave voltametrie (SWV) za běžných pracovních podmínek a to při potenciálovém skoku 2.5 mV, amplitudě 25 mV a frekvenci 40 Hz. Veškeré změny v parametrech použitých metod jsou případně uvedeny v legendách pod odpovídajícími obrázky.

Diskuse a závěry

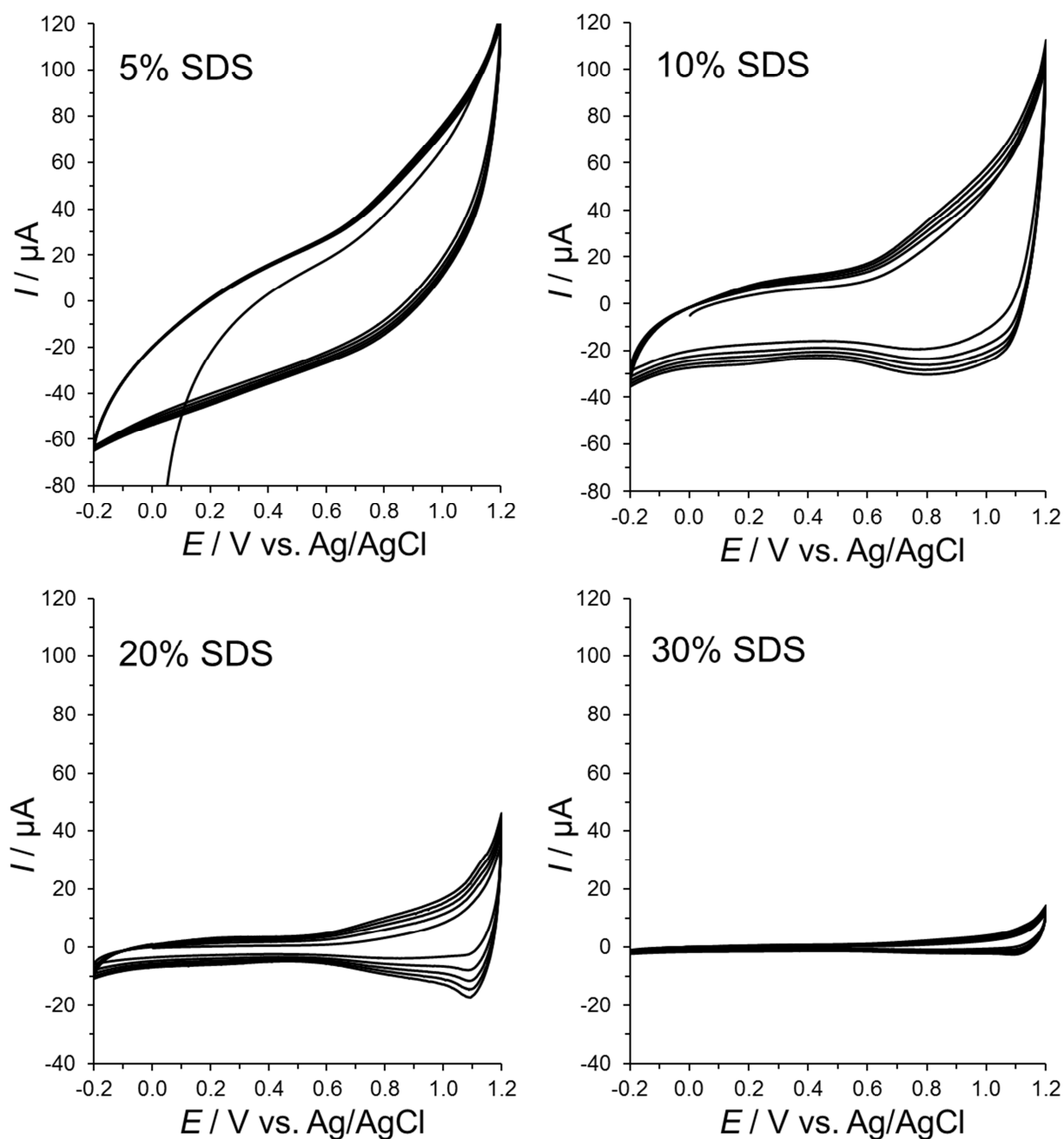
Tenzidy jako SDS a CPC jsou látky dobře rozpustné v pastovacích kapalinách (elektrické izolanty), neboť ve své molekulové struktuře obsahují dlouhé nevětvené alifatické řetězce o 12 a 16 uhlíků. Experimentálně bylo potvrzeno (viz. Obr. 2), že zvyšujícím se obsahem daného tenzidu se rovněž zvyšuje objem pastovací kapaliny, což má za následek významný nárůst vzdálenosti mezi jednotlivými uhlíkovými částicemi. Tuto skutečnost potvrzují i vlastnosti připravených past, jejíž viskozita klesá se zvyšujícím se obsahem povrchově aktivní látky. Získané závislosti ohmického odporu (R) na množství tenzidu v uhlíkové pastě se do značné míry podobají závislostem R na množství pastovací kapaliny [15].



Obrázek 2. Závislost ohmického odporu na množství přítomného tenzidu v uhlíkové pastě.

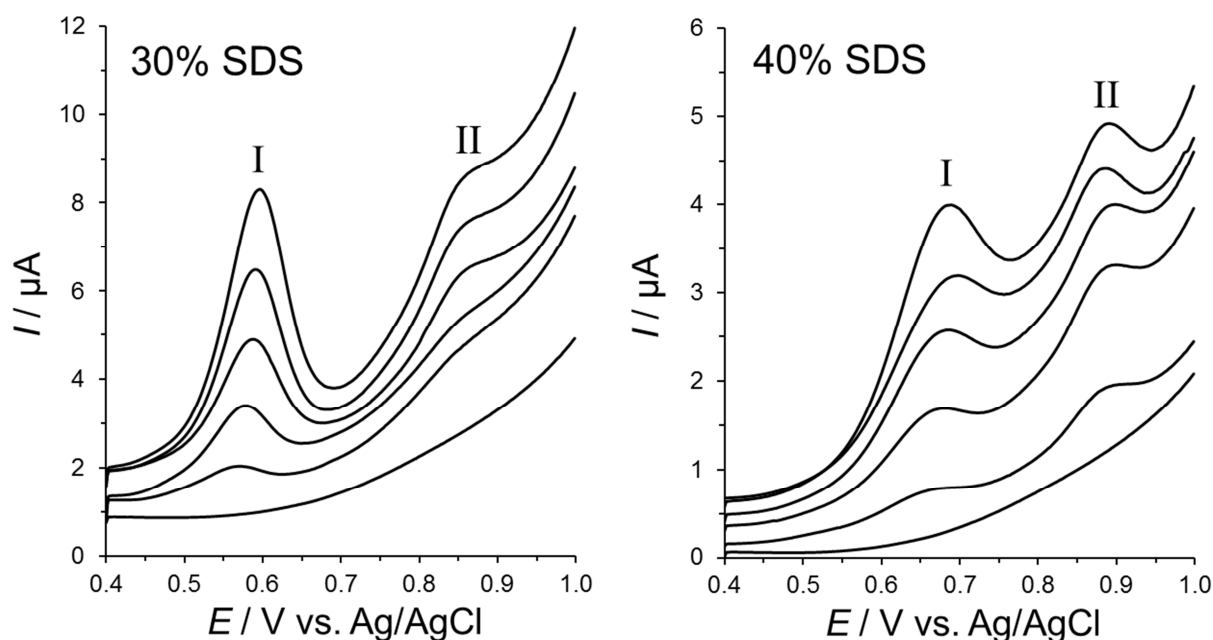
Z předchozího odstavce je zřejmé, že elektrická vodivost (G) klesá s rostoucím obsahem tenzidu, což také ovlivňuje velikost kapacitního proudu potřebného pro nabití poločlátku. Na první pohled lze tedy konstatovat, že modifikované elektrody s obsahem do cca 30 % tenzidu budou vykazovat požadované elektrochemické vlastnosti. Nicméně je nezbytné upozornit na skutečnost, že s klesajícím obsahem tenzidu dochází k vyššímu

působení organického činidla (elektrolyt) na přítomné uhlíkové částice, což může vést až k destrukci elektrodového materiálu. Na Obr. 3 jsou zobrazeny příslušné cyklické voltamogramy základního elektrolytu (0.1 mol·l⁻¹ LiClO₄ v 99.8% ACN) pro pět opakování. Jak je zřejmé na první pohled, se vzrůstajícím obsahem SDS klesá proudová odezva základní linie. Někteří si mohou povšimnout rádooby redukčního píku při potenciálu +1.1 V (nejvíce patrného pro CPE s 20% SDS), jehož proudová odezva se zvyšuje s každým cyklem. Tento parazitní pík je přisuzován přítomnosti vody v základním elektrolytu (>2%). Takto nízký obsah vody však nikterak neovlivňuje voltametrické stanovení vybraných analytů.



Obrázek 3. Cyklické voltamogramy základního elektrolytu pořizovaných na CPEs s různým obsahem SDS.

Z předchozích poznatků je možné tušit, že obsah použitého tenzidu ovlivňuje analytické parametry voltametrické metody. Zvýšený obsah tenzidu způsobuje výrazný posun potenciálu píku (E_p) k více pozitivním hodnotám. Dále byly pozorovány téměř dvakrát nižší proudové odezvy u α -tokoferolu (pík I při +0.593 V) i retinol acetátu (pík II při +0.861 V) pokud byl zvýšen obsah SDS o 10% (pík I při +0.683 V a pík II při +0.886 V). Na druhou stranu pík odpovídající anodické oxidaci retinol acetátu je mnohem zřetelnější při použití CPE s vyšším obsahem tenzidu (viz. Obr. 4).



Obrázek 4. Záznamy ze square wave voltametrie pro koncentrace 0, 20, 40, 60, 80 a 100 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ α -tokoferolu a retinol acetátu obdrženy na uhlíkových pastových elektrodách s různým obsahem dodecylsírany sodného.

V této studii bylo rovněž zjištěno, že ne každý tenzid lze jednoduše použít jako vhodný modifikátor. Například druhý testovaný tenzid CPC je naprosto nepoužitelný. Přestože závislosti ohmického odporu na množství tohoto tenzidu byly o něco lepší než pro SDS, při SWV na CPE s 30% obsahem CPC byla obdržena velmi vysoká proudová odezva základní linie ($\sim 50 \mu\text{A}$). Kvůli takto vysokým proudovým hodnotám pozadí bylo prakticky nemožné získat jakýkoliv anodický pík pro nízkou koncentraci analytů.

Závěrem lze konstatovat, že CPEs modifikované tenzidy mohou nalézt široké uplatnění v elektroanalýze kosmetických přípravků, neboť obsah těchto biologicky aktivních látek se pohybuje řádově v jednotkách až desítkách mg na 100 g vzorku. Výsledky této studie

bude zapotřebí ověřit na analýzách reálných vzorků a porovnat se standardními metodami založenými na kapalinové chromatografii [16].

Poděkování

Tato práce vznikla na základě finanční podpory Studentské grantové soutěže Univerzity Pardubice, projekt č. SGSFChT 2017/001.

Literatura

1. R. N. Adams: *Anal. Chem.*, 30 (1958) 1576–1576.
2. I. Švancara, K. Kalcher, A. Walcarius, K. Vytřas: *Electroanalysis with carbon paste electrodes*. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, Taylor & Francis Group; 2012.
3. I. Švancara, R. Metelka, K. Vytřas: Piston-driven carbon paste holders for electrochemical measurements. In: K. Vytřas, K. Kalcher (Eds) *Sensing in Electroanalysis*, pp. 7–18, University of Pardubice, Pardubice 2000.
4. P. Kotzian, P. Brazdilova, K. Kalcher, K. Vytřas: Mediators of electron transfer in amperometric enzyme biosensors. In: K. Vytřas, K. Kalcher (Eds) *Sensing in Electroanalysis*, Vol. 2. pp 181–199, University of Pardubice, Pardubice 2007.
5. L. Gorton: *Electroanalysis*, 7 (1995) 23–45.
6. I. Švancara, R. Metelka, T. Mikysek, K. Vytřas: *Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A*, 23 (2017) 5–50.
7. K. Digua, J. M. Kauffmann, J. L. Delplancke: *Electroanalysis*, 6 (1994) 451–458.
8. K. Digua, J. M. Kauffmann, M. Khodari: *Electroanalysis*, 6 (1994) 459–462.
9. J. J. Thiele, S. N. Hsieh, S. Ekanayake-Mudiyanselage: *Dermatol Surg.*, 31 (2005) 805–813.
10. M. Ramos-e-Silva, D. M. Hexsel, M. S. Rutowitsch, M. Zechmeister: *Clin Dermatol.* 19 (2001) 460–466.
11. M. Sýs, B. Švecová, I. Švancara, R. Metelka: *Food Chem.*, 229 (2017) 621–627.
12. M. Sýs, S. Žabčíková, L. Červenka, K. Vytřas: *Potravinářstvo*, 10 (2016) 260–264.
13. M. Sýs, R. Metelka, M. Stočes, K. Vytřas: *Monatsh. Chem.* 147 (2016) 31–38.
14. F. L. Oliveira da Silva, L. Márcia da Silva Tinoco, L. A. M. Ferreira, A. R. Malagutti, G. Carneiro: *Electrochim. Acta*, 182 (2015) 929–934.
15. T. Mikysek, I. Švancara, K. Kalcher, M. Bartoš, K. Vytřas, J. Ludvík: *Anal. Chem.*, 81 (2009) 6327–6333.
16. A. Nada, Y. S. Krishnaiah, A. A. Zaghoul, I. Khattab: *J. Cosmet. Sci.* 61 (2010) 353–365.