

SROVNÁNÍ UHLÍKOVÝCH PASTOVÝCH ELEKTROD MODIFIKOVANÝCH POVRCHOVĚ AKTIVNÍMI LÁTKAMI PŘI STANOVENÍ OCTANU VITAMÍNU E

Amir Shaaban Farag, Karel Vytřas a Milan Sýs

Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice,

Studentská 573, 532 10 Pardubice

E-mail: milan.sys@upce.cz

Souhrn

Tento příspěvek je zaměřen na studium elektrochemických vlastností uhlíkových pastových elektrod (CPE) modifikovaných vybranými tenzidy a na jejich reálné využití při voltametričtém stanovení octanu vitamínu E (u DL- α -tokoferylu) jakožto významného konzervantu kosmetických přípravků. Z několika běžně dostupných surfaktantů byl vybrán dodecylsírán sodný (SDS) jako nejvhodnější modifikátor CPE. Kromě toho bylo zjištěno, že obsah tohoto tenzidu výrazně ovlivňuje analytické parametry jako citlivost a lineární rozsah kalibrace. Optimální parametry byly dosaženy při použití 40% obsahu SDS (w/w). Správnost voltametričtí metody byla ověřena analýzou modelového vzorku, kdy spočtená návratnost odpovídala 103%. V poslední řadě byl analyze podroben reálný vzorek tělového mléka, v němž byl stanoven obsah octanu vitamínu E.

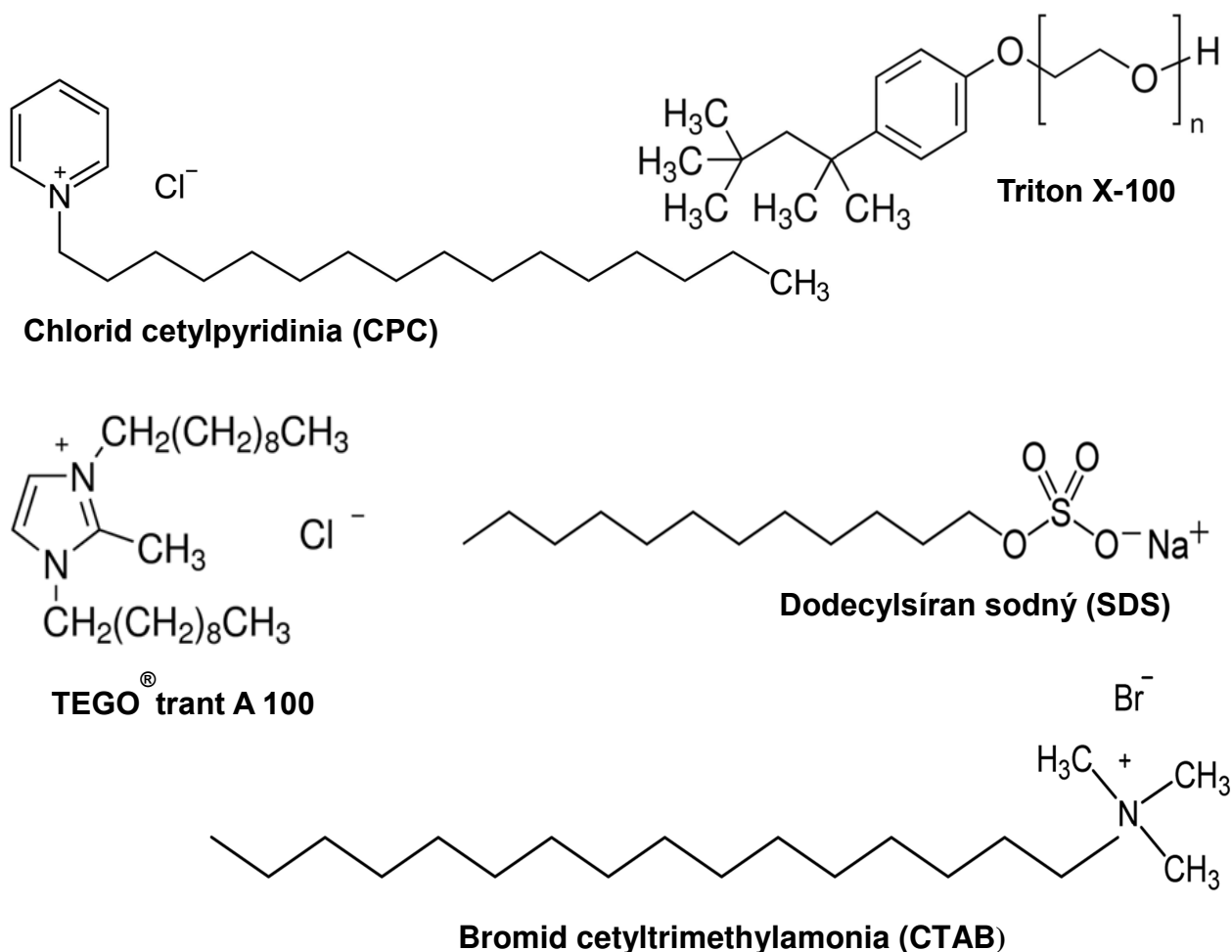
Abstract

This contribution is focused on the study of electrochemical properties of carbon paste electrodes (CPE) modified by selected surfactants and their real use in the voltammetric determination of vitamin E acetate (DL- α -tocopheryl acetate) as a significant preservative of cosmetic preparations. From several commonly available surfactants, sodium dodecyl sulfate (SDS) was selected as the most suitable CPE modifier. In addition, it has been found that the content of this surfactant significantly affects the analytical parameters as sensitivity and linear calibration range. Optimum parameters were achieved using 40% SDS content (w/w). The accuracy of the voltammetric method was verified by the model sample analysis, where the calculated assay was 103%. Finally, the real sample of body milk was analyzed and the vitamin E acetate content was determined.

1. Úvod

Octan vitamínu E (DL- α -tokoferol acetát, dále již jen α -TOAc) lze považovat za nejčastěji používaný zdroj vitamínu E v doplňcích stravy [1]. Některé studie ukazují na fakt, že vitamín E je též nezbytný pro zachování zdraví pleti [2,3]. Pro své vysoké antioxidační schopnosti je též využíván jako konzervant mnoha kosmetických přípravků, neboť zabraňuje

nežádoucímú žluknutí prítomných tuků [4]. Nejčastěji používanou standardní metodou pro stanovení tohoto syntetického vitamínu v kosmetice je vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC) s reversní stacionární fází a spektrofotometrickou detekcí v ultrafialové oblasti [5]. Nicméně je nutno podotknout, že tato metoda se neobejde bez časově náročné přípravy vzorků. To je také důvod, proč v kontrole kvality kosmetiky mohou nalézt uplatnění i přímé voltametrické metody v ryze nevodných prostředích [6]. V minulém roce vyšla práce popisující zcela novou voltametrickou metodu, která byla otestována při stanovení α -TOAc ve třech komerčně dostupných kosmetických výrobcích (tělové mléko, čistící mléko a krém na ruce). Zmíněná metoda byla založena na přímé anodické oxidaci α -TOAc na uhlíkové pastové elektrodě (CPE) modifikované 30% (w/w) dodecylsíránem sodným v prostředí 99.8% acetonitrilu (ACN) s obsahem 0.1 M LiClO₄ jakožto nevodného pracovního média [7].



Obrázek 1. Chemická struktura testovaných povrchově aktivních látek.

Cílem této studie bylo zjistit vliv použitého modifikátoru (povrchově aktivní látky) na výsledné analytické parametry (lineární rozsah, limity detekce a kvantifikace, návratnost,

reprodukovatelnost měření atp.) Z tohoto důvodu byly vybrány běžné, avšak vlastnostmi zcela odlišné tenzidy (rozdílný typ polární části molekuly) pro potvrzení či vyloučení přítomnosti elektrostatických sil, které mohou hrát klíčovou roli při optimalizaci. Chemické struktury zmíněných a testovaných povrchově aktivních látek jsou znázorněny na Obr. 1.

2. Experimentální část

2.1. Chemikálie

Analytický standard DL- α -tokoferol acetátu, surfaktanty jako dodecylsulfát sodný (SDS), cetylpyridinium chlorid (CPC), TEGO[®]trant A 100, Triton X-100, cetyltrimethylammonium bromid (CTAB), 99.8% acetonitril a bezvodý LiClO₄, byly pořízeny ze společnosti Sigma-Aldrich (Praha, Česká Republika). Výše uvedené surfaktanty společně s grafitovým práškem o velikosti částic >5 μm z Graphite Týn s.r.o. (Týnec nad Vltavou, Česká Republika) a parafínovým olejem ze společnosti Merck (Darmstadt, Německo) byly použity pro přípravu pracovních elektrod.

2.2. Přístrojové vybavení

Veškerá elektrochemická měření se prováděla v zcela běžném tříelektrodevém uspořádání v 50 ml skleněné voltametrické cele při laboratorní teplotě 25°C. Pracovní uhlíková pastová elektroda modifikovaná jedním z testovaných povrchově aktivních látek, referentní chloridostříbrná elektroda se solným můstkem (3.0 mol·l⁻¹ KCl) od společnosti Metrohm (Praha, Česká Republika) a platinový drátek jako pomocná elektroda byly společně připojeny k potenciostatu Autolab PGSTAT101 ovládaný programem Nova verze 1.11 z výše zmíněné společnosti.

2.3. Příprava modifikovaných elektrod

Aby se zabránilo 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 příslušné povrchově aktivní látky. K homogenizaci docházelo v keramické třecí misce po dobu minimálně 20 minut. Výsledná pasta byla poté napěchována do dutiny (průměr 3 mm) teflonového držáku opatřeného kovovým pístem [9], který umožňuje elektrický kontakt. Z předchozích zkušeností byla zjištěna skutečnost, že čerstvě připravené elektrody, obzvláště

ty modifikované [10], by neměly být používány v žádném experimentu, neboť obvykle vykazují nestabilní elektrochemické chování, které ovlivňuje významně opakovatelnost získaných výsledků. Většina autorů se přiklání k názoru, že tento jev je zapříčiněn neúplnou homogenizací. 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 [11]. V poslední řadě je nutno zmínit, že veškerá měření byla prováděna na zcela nově obnoveném elektrodovém povrchu, aby se zabránila negativnímu vlivu předchozích měření (adsorpce oxidačních produktů, oxidace uhlíkových částic způsobených měření při vysokých hodnotách napětí, polymerace stanovované látky atd.) [12].

2.4. Postup měření

Veškerá měření $100 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ α -TOAc musela být kvůli jeho nerozpustnosti ve vodě prováděna v $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku LiClO_4 v 99.8% ACN. Jakožto vysoce citlivá elektrochemická technika byla zvolena square wave voltametrie (SWV) s potenciálovým rozsahem od 0 do +1.6 V při potenciálovém kroku 5 mV, potenciálu amplitudy 10 mV a frekvenci 10 Hz. Veškerá tato měření byla minimálně pět krát ($N=5$) zopakována na jednom typu modifikované CPE.

2.5 Analýza tělového mléka

Vzorek tělového mléka INDULONA Měsíček ze společnosti Saneca Pharmaceuticals a.s., (Hlohovec, Slovenská Republika) byl analyzován metodou standartního přídávku, kdy byly použity minimálně tři $100 \mu\text{l}$ přídávky o koncentraci standardu $0.01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Nejprve se rozpustilo 5 g vzorku v 50 ml odměrné baňce 99.8% ACN, která se vložila do ultrazvukové lázně při laboratorní teplotě po dobu 30 minut. Poté následovala filtrace přes standartní skládaný filtr, kdy 2 ml čirého filtrátu bylo přidáno do 8 ml nosného elektrolytu a provedena voltametrická analýza.

3. Diskuse a závěry

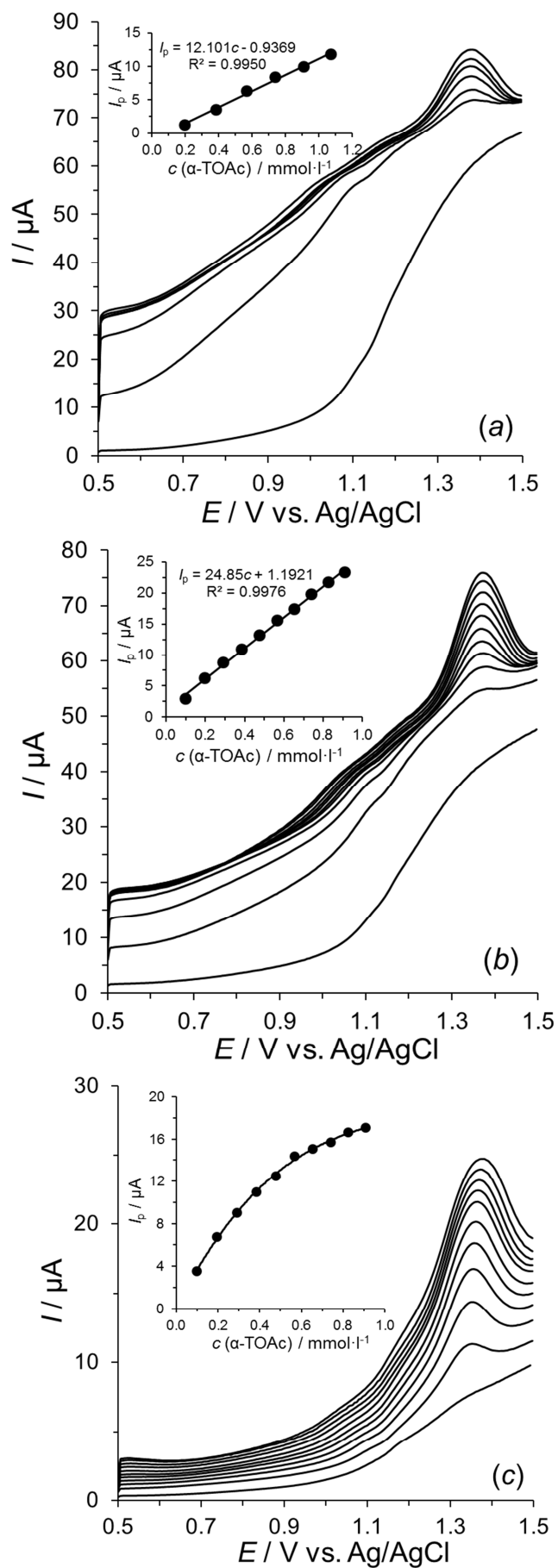
Obecně platí, že povrchově aktivní látky jsou velmi dobře rozpustné v pastovacích kapalinách (elektrické izolanty), neboť ve své molekulové struktuře obsahují dlouhé alifatické řetězce, ať už rozvětvené (Triton X-100) nebo nerozvětvené (CPC, SDS a TEGO[®] trant A 100). Kromě toho byly záměrně vybrány surfaktanty lišící se typem polární části, jmenovitě neiontové (Triton X-100), aniontové (SDS), kationtové (CTAB, CPC a TEGO[®] trant A 100) a

amfoterní. Z počátku bylo nutné charakterizovat připravené modifikované elektrody prostřednictvím měření základní linie, vedoucí elektrolytu bez obsahu α -TOAc. Na základě těchto měření bylo zjištěno, že pouze uhlíková pastová elektroda modifikovaná aniontovým tenzidem dodecylsíranem sodným (CPE/SDS) poskytuje dostatečně nízkou proudovou odezvu základní linie. Nicméně prudký nárůst proudu byl pozorován i u tohoto voltametrického senzoru, pokud byly aplikovány potenciály vyšší než +1.0 V.

V rámci optimalizace bylo nezbytné studovat vliv obsahu SDS na výsledné analytické parametry. Pro tuto studii se připravily elektrody s obsahy 30, 40 a 50% SDS (w/w). Nižší podíl SDS nebyl testován, neboť se předpokládá nestabilita elektrodového materiálu v ryze organických rozpouštědlech. Nejmenší proud pozadí byl naměřen na elektrodě s 50% obsahem SDS. Tento objev lze odůvodnit vysokým obsahem povrchově aktivní látky, která chrání uhlíkové částice před vlivem použitého ACN. Nicméně optimální analytické parametry pro koncentrační rozsah od 0.1 do 1.0 mmol·l⁻¹ α -TOAc byly obdrženy na CPE/SDS s 40% a nikoli s 50% obsahem SDS (w/w).

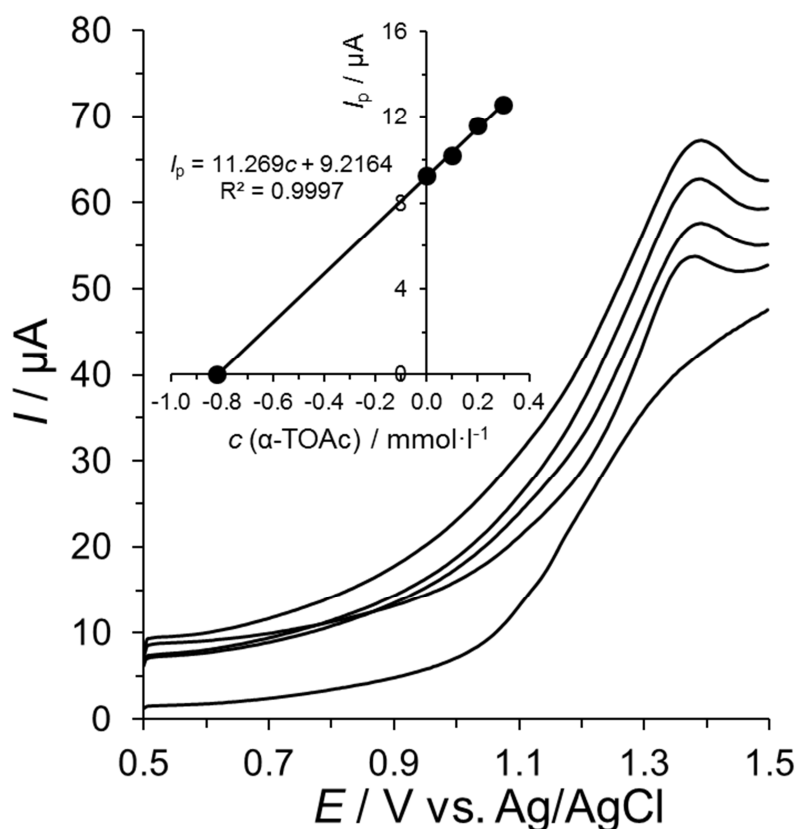
Na Obr. 2 jsou uvedeny voltamogramy společně s korespondujícími kalibračními závislostmi obdrženy na pracovních elektrodách s různým obsahem SDS. Pro zvolený koncentrační rozsah vyhovovala pouze CPE s 40% obsahem SDS (lineární odezva v celém rozsahu). Metoda se zvolenou CPE s nižším obsahem SDS se jevila dvakrát méně citlivá (obdržená směrnice $k=12.101 \mu\text{A}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{l}$ pro 30% vs. $k=24.85 \mu\text{A}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{l}$ pro 40% SDS). I přes velmi nízké proudové pozadí základní linie, pouze lineární závislost pro koncentraci α -TOAc od 0.1 do 0.4 mmol·l⁻¹ lze obdržet na CPE s 50% obsahem SDS. Zde je nutné podotknout, že velmi citlivá metoda není zapotřebí, neboť obsah α -TOAc v kosmetických výrobcích se pohybuje řádově v jednotkách hmotnostních procent [5].

S CPE modifikovanou s 40% SDS (w/w) byl analyzován modelový (nosný elektrolyt s obsahem 300 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ α -TOAc) a reálný vzorek tělového mléka. Analýza modelového vzorku byla zapotřebí uskutečnit pro ověření správnosti voltametrické metody, kdy byla stanovena hodnota $308\pm 15 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ α -TOAc, což odpovídá návratnosti 103%. Bohužel pro nedostatek času nebyl prostor pro standartní referenční metodu EN 20633:2015. I tak, lze považovat dosaženou návratnost za zásadní kritérium, které dokazuje správnost vyvinuté metody. Tudíž, lze předpokládat, že výsledky obdržené během analýzy vzorku budou odpovídat reálnému obsahu α -TOAc. Na Obr. 3 můžete vidět obdržený záznam během voltametrické analýzy tělového mléka metodou standartního přídatku. V tomto vzorku bylo



Obrázek 2. Kalibrační závislosti 0 (blank) až 1.0 mmol \cdot l $^{-1}$ α -TOAc pro CPEs modifikované s 30 (a), 40 (b) a 50% (c) SDS.

stanoveno 1.97 ± 0.03 g α -TOAc v 100 g. Závěrem lze konstatovat, že vyvinutá metoda pro přímé stanovení α -TOAc v kosmetických produktech může nalézt své uplatnění v běžné laboratorní praxi. Z důvodu provádění elektroanalýzy v ryze organickém rozpouštědle odpadá komplikovaná příprava vzorku, což jistě ocení výrobci kosmetických přípravků.



Obrázek 3. Analýza tělového mléka INDULONA Měsíček.

Poděkování

Tato práce byla podpořena projektem SGSFChT 2018/001 Univerzity Pardubice.

Literatura

1. H. Y. Huang, L. J. Appel: *J. Nutr.*, 133 (2003) 3137–3140.
2. F. Nachbar, H. C. Korting: *J. Mol. Med.*, 73 (1995) 7–17.
3. I. R. Record, I. E. Dreosti, M. Konstantinopoulos, R. A. Buckley: *Nutr. Cancer*, 16 (1991) 219–225.
4. F. Pop, L. Mihalescu: *Int. J. Food Prop.*, 20 (2016) 1085–1096.

5. A. Nada, Y. S. R. Krishnaiah, A. A. Zaghoul, I. Khattab: *J. Cosmet. Sci.*, 61 (2010) 353–365.
6. S. Michalkiewicz, M. Pryciak, J. Malyszko, J. Oszczudlowski: *Electroanal.*, 16 (2004) 961–965.
7. R. N. Adams: *Anal. Chem.*, 30 (1958) 1576–1576.
8. S. Žabčíková, A. Nallbani, M. Sýs, T. Mikysek, L. Červenka: *Potr. S. J. F. Sci.*, 12 (2018) 135-142.
9. 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.
10. I. Švancara, K. Kalcher, A. Walcarius, K. Vytřas: *Electroanalysis with carbon paste electrodes*. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, Taylor & Francis Group; 2012.
11. T. Mikysek, I. Švancara, K. Kalcher, M. Bartoš, K. Vytřas, J. Ludvík: *Anal. Chem.*, 81 (2009) 6327–6333.
12. S. Michalkiewicz, M. Tutaj, M. Kaczor, J. Malyszko: *Electroanal.*, 14 (2002) 297–302.