

Monitoring of Diclofenac in Model Water Samples Purified by Adsorption or Ion-pair Formation and Possible Combination with Voltammetric Determination at Chemically Modified Carbon Paste Electrode

(Sledování obsahu Diklofenaku v modelových vzorcích vod čištěných adsorpcí nebo iontovou výměnou a možnost spojení s voltametrickým stanovením na chemicky modifikované uhlíkové pastové elektrodě)

Barbora Kamenická¹, Tomáš Weidlich¹, Andrea Bartášková² and Ivan Švancara²

¹Chemical Technology Group, Institute of Environmental and Chemical Engineering,

²Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Technology,
University of Pardubice, Studentská 573, 53210 Pardubice, Czech Republic,

E-mail: Barbora Kamenická <st38856@student.upce.cz>

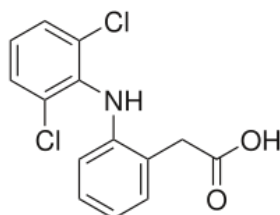
Abstract

This contribution describes the issue of the occurrence of drug Diclofenac in the environment, removal of Diclofenac from water and the monitoring of this drug in the water samples. Model wastewater containing Diclofenac were treated with adsorption on charcoal and with ion exchange (with cationic surfactants) decontamination techniques. After this treatment processes, Diclofenac was determined in the water samples with cetyltrimethylammonium bromide modified carbon paste electrodes.

Key words: Diclofenac, Adsorption, Charcoal, Ion exchange, Carbon paste electrode.

Úvod

V životním prostředí se hromadí rozmanité chemické látky, které mohou mít při dlouhodobé expozici negativní dopady na životní prostředí, zdraví člověka či jiné necílové organismy. Takovéto látky jsou například léčiva, mezi které se řadí i Diklofenak (Obr. 1), který je registrován jako léčivo určené k léčbě bolesti a zánětu včetně artrózy a akutních muskuloskeletálních potíží. V Evropské unii je dostupný ve formě nejrůznějších léčivých formách. Ve světovém měřítku je Diklofenak široce používán a v České republice je Diklofenak obsažen až v 19-ti přípravcích, často i volně prodejných^{1,2}.



Obr. 1. Chemická struktura Diklofenaku.

Nejvíce zřejmá cesta pro kontaminaci životního prostředí je prostřednictvím nezměněného vylučování tohoto léčiva močí a stolicí, ačkoli jsou předpokládány i jiné antropogenní mechanismy, mezi které lze zařadit metabolizaci po konzumaci léčiva a vyloučení těchto metabolitů. Dalším zdrojem Diklofenaku v životním prostředí je pak nesprávná likvidace nepoužitých farmaceutických přípravků^{3,4}.

Dle monitoringu léčiv v odpadních i pitných vodách bylo zjištěno, že se v nich Diklofenak, nachází v řádech µg/l. Biologické čištění odpadních vod není schopné odstranit některé léky, mezi které patří i Diklofenak, a tudíž jsou některá obtížně biodegradovatelná léčiva přítomna i ve vyčištěných vodách na výstupech z čistíren odpadních vod do řek.

Do pitných vod se tyto těžce biologicky rozložitelné látky dostávají i přes stabilizovaný kal či skládky na něž se ukládají nespotebované přípravky¹.

Rezidua léčiv (včetně Diklofenaku) a i jejich rozkladné produkty se tudíž takto postupně dostávají do různých složek životního prostředí. Důležité je průběžně tyto látky sledovat a vzhledem k jejich častějšímu výskytu hledat možnosti jejich eliminace z ŽP např. použitím moderních technologií na čištění odpadních vod¹. Jednou z možností stanovení Diklofenaku ve vodách je využití elektrochemických principů transformace této látky na pevných elektrodách, zejména uhlíkatých⁵.

V tomto příspěvku je prezentována problematika přítomnosti medikamentu Diklofenak ve složkách životního prostředí, nutnost jeho monitoringu v odpadních, ale i pitných vodách a možnosti odstraňování tohoto léčiva z odpadních vod. Na tento příspěvek navazuje studie zabývající se elektrochemickým chováním Diklofenaku na pastové elektrodě a možnosti stanovení v environmentálních vzorcích⁵.

Experimentální část

Chemikálie. Diklofenak, sodná sůl – sodná sůl 2-[2-(2,6-dichloranilino)fenyl]octové kyseliny (Sigma-Aldrich, Česká republika), Hexadecyltrimethylamonium bromid, (Alfa Aesar inc.), Aliquat 336 (Merc Schuchardt OHG, Německo), Arquad 2HT-75 (dodavatel Brenntag s.r.o, Praha, výrobce AkzoNobel), benzalkonium chlorid, 50% vodný roztok, (Sigma-Aldrich, Česká republika), Poly(dilauryldimethylamonium) bromid, 20% vodný roztok (Sigma-Aldrich, Česká republika), Luviquat FC 730 (Sigma-Aldrich, Česká republika), poly(dilauryldimethylamonium chlorid) (Sigma-Aldrich, Česká republika), dilauryldimethylamonium chlorid (Sigma-Aldrich, Česká republika), benzyldimethylamonium chlorid (Sigma-Aldrich, Česká republika), trioktylmethylamonium chlorid (Sigma-Aldrich, Česká republika), granulované aktivní uhlí Hydrarffin CC (Donau Carbon). Dále byl připraven impregnační roztok (označení 104BK) benzalkonium chloridu s Aliquatem 336 a 125mM impregnační roztok (označení 610TW) Aliquatu 336 s Arquadem 2HT-75. Pro přípravu 0,1 mol/l roztoku základního elektrolytu (fosfátový pufr) bylo použito běžných laboratorních chemikálií. Všechny potřebné roztoky pro stanovení Diklofenaku byly připraveny z deionizované vody, ostatní roztoky s použitím demineralizované vody.

Provedení srovnávacích experimentů. Srovnávací experimenty zaměřené na odstraňování Diklofenaku z modelových vod byly prováděny v 250ml a 500ml kulatých baňkách umístěných na Starfish nástavci (Radleys Discovery Technologies, UK) opatřených magnetickými míchadélky. Reakční směsi byly míchány při 400 otáčkách 21 hodin za laboratorní teploty a atmosferického tlaku, poté byly zfiltrány přes fritu S4 a následně byla v těchto vzorcích elektrochemicky stanovena koncentrace Diklofenaku s využitím chemicky modifikované uhlíkové pastové elektrody.

Instrumentace. Všechna elektrochemická měření byla prováděna na přístroji AUTOLAB (model "PGSTAT-128N; Autolab / Metrohm, NL / SUI), ke kterému byla připojena měřicí cela s tří-elektrodovým zapojením, který tvořily pracovní uhlíková pastová elektroda (CPE) z uhlíkového prášku „CR-5” (Maziva Týn, CZ) a parafinového oleje (Merck), s referentní Ag/AgCl/KCl (nas.; Metrohm) a pomocnou elektrodou (Pt-plíšek; vlastní výroby). K některým srovnávacím měřením byla použita i pracovní elektroda ze skelného uhlíku (GCE; Metrohm). Aktuální hodnoty pH byly kontrolovány kontaktním pH-metrem s indikací na bázi FET, kalibrovaným již výrobcem (Hanna, Německo). Roztoky byly dávkovány automatickými (transfer)pipetami (modely Finpipette; Labsystems, Finsko).

Cetyltrimethylamonium bromid byl používán jak modifikátor in situ. Experimentální podmínky stanovení Diklofenaku ve vzorcích: DPV; 0,1 M PBS + 1×10^{-4} M CTAB; scan: +0,2 až 1,2 V vs. ref.; $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Povrch pracovní CPE obnovován otěrem tenké vrstvy po každém měření.

Výsledky a diskuse

Odstraňování Diklofenaku adsorpcí na aktivní uhlí s následným voltametrickým stanovením Diklofenaku

Byla testována možnost sorpce Diklofenaku na granulovaném aktivním uhlí (GAC). Bylo zjištěno, že na GAC bylo za podmínek míchání v uzavřené nádobě při laboratorní teplotě a době míchání 3 dny sorbováno 2,96 g Diklofenaku/10 g GAC, tedy 296 mg Diklofenaku/g GAC (Tabulka I).

Tabulka I.

Výsledky odstraňování Diklofenaku adsorpcí na aktivní uhlí.

Exp.č.	Násada	Voltametricky stanovená koncentrace Diklofenaku [mmol/l]	Účinnost odstranění Diklofenaku [%]
1S	200 ml 25mM Diklofenaku + 10 g GAC Hydraffin CC	1,4	86
2S	200 ml 25mM Diklofenaku + 10 g vysušeného GAC z exp.č.1S	9,8	2
3S	500 ml 25mM Diklofenaku + 25 g GAC Hydraffin CC	0,87	96,5
4S	500 ml 25mM Diklofenaku + 25 g vysušeného GAC z exp.č.3S	11,4	55,4

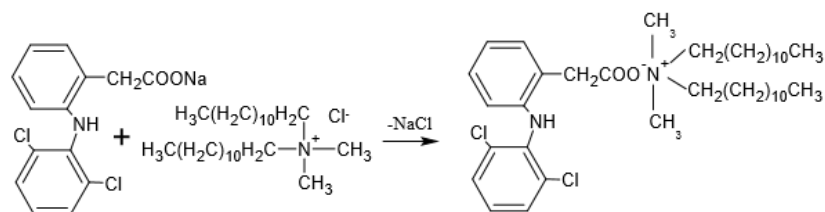
Odstraňování Diklofenaku iontovou výměnou s následným voltametrickým stanovením Diklofenaku

Byla testována možnost izolace Diklofenaku pomocí tvorby iontových párů kationaktivních tenzidů s Diklofenakem (Obr. 2). Bylo zjištěno, že všechny testované kationaktivní tenzidy jsou vysoce účinné pro separaci Diklofenaku (Tabulka II).

Tabulka II.

Výsledky odstraňování Diklofenaku iontovou výměnou.

Exp.č.	Násada	Voltametricky stanovená koncentrace Diklofenaku [mmol/l]	Účinnost odstranění Diklofenaku [%]
1KT	100 ml 50mM Diklofenaku + 2,3 g (5 mmol) dilauryldimethylamonium chloridu rozp. v 200 ml demi vody	$6 \cdot 10^{-3}$	99,9
2KT	100 ml 50mM Diklofenaku + 2 g (5mmol) methyltrioktylamonium chloridu	0,58	97,7
3KT	100 ml 50mM Diklofenaku + 2,45 g (6mmol) benzyldimethyhexadecylamonium chloridu rozp. v 100 ml demi vody	0,07	99,7



Obr. 2. Reakční schéma izolace Diklofenaku iontovou výměnou s dilauryldimethylamonium chloridem za vzniku ve vodě nerozpustné sraženiny iontového páru.

Odstraňování Diklofenaku adsorpcí na impregnované aktivní uhlí kationaktivními tenzidy s následným voltametrickým stanovením Diklofenaku

Byla ověřována možnost impregnace pomocí kationaktivních tenzidů nasyceného GAC s Diklofenakem. Bylo zjištěno, že všechny testované kationaktivní tenzidy nebo jejich směsné roztoky (104BK a 610TW) jsou vysoce účinné pro impregnaci nasyceného GAC, které již nevykazovalo vysoké procento odstraňování Diklofenaku z vod (Tabulka III).

Tabulka III.

Výsledky odstraňování Diklofenaku adsorpcí na impregnované aktivní uhlí kationaktivními tenzidy.

Exp.č	Násada	Voltametricky stanovená koncentrace Diklofenaku [mmol/l]	Účinnost odstranění [%]
1SK	1 g impregnačního roztoku 104BK (Aliquat 336 s BAC) + 3 g nas. GAC (exp. 1S) + 100 ml Diklofenaku + 100 ml demi vody	0,79	93,7
2SK	1 g impregnačního roztoku 104BK (Aliquat 336 s BAC) + 2 g GAC (Hydraffin CC) + 100 ml Diklofenaku + 100 ml demi vody	0,98	92,2
3SK	20 ml 125mM roztoku Aliquatu s Arquadem (610TW) + 3 g nas. GAC (exp. 1S) + 100 ml Diklofenaku + 80 ml demi vody	0,57	95,4
4SK	20 ml 125mM roztoku Aliquatu s Arquadem (610TW) + 2 g GAC (Hydraffin CC) + 100 ml Diklofenaku + 80 ml demi vody	0,64	94,9
5SK	2 g GAC (Hydraffin CC) + 100 ml Diklofenaku + 100 ml demi vody	0,67	94,6
6SK	1 g impregnačního roztoku 104BK (Aliquat 336 s BAC) + 2,7 g GAC z 1SK + 100 ml Diklofenaku + 100 ml demi vody	0,81	93,5
7 SK	20 ml 125mM roztoku Aliquatu s Arquadem (610TW) + 3,1 g GAC z 3SK + 100 ml Diklofenaku + 80 ml demi vody	0,55	95,6
8SK	2 ml Luviquat FC 370 + 100 ml Diklofenaku + 98 ml demi vody + 3 g nas. GAC (exp. 3S)	0,8	93,6
9SK	2 ml poly(dilauryldimethylamonium chlorid) + 100 ml Diklofenaku + 98 ml demi vody + 3 g nas. GAC (exp. 3S)	0,73	94,2
10SK	100 ml Diklofenaku + 100 ml demi vody + 3 g nas. GAC (exp. 3S)	10,3	57,6

Exp.č	Násada	Voltametricky stanovená koncentrace Diklofenaku [mmol/l]	Účinnost odstranění [%]
11SK	5 g GAC (exp. 1S) + (1 mmol) 0,85 g 50% benzalkonium chloridu + (1mmol) 0,42 g Aliquatu 336 + 100 ml 25mM Diklofenaku	1	90

Závěr

V této práci byly prezentovány metody na odstraňování Diklofenaku z modelových vodných roztoků pomocí adsorpce na aktivní uhlí a iontové výměny. Bylo zjištěno, adsorpce této léčivé látky na aktivní uhlí je vysoce účinná a že impregnace již nasyceného granulovaného aktivního uhlí pomocí kationaktivních tenzidů umožňuje efektivní odstraňování Diklofenaku i po vyčerpání sorpční kapacity granulovaného aktivního uhlí. Dále bylo zjištěno, že iontová výměna s využitím kationaktivních tenzidů je pro izolaci Diklofenaku z vod vysoce účinná. Dále bylo ověřeno, že využití uhlíkové pastové elektrody modifikované *in situ* kationaktivním tenzidem k elektrochemickému stanovení široce využívaného léčiva Diklofenak je jednoduchý, rychlý, přesný a účinný způsob minotoringu tohoto medikamentu přítomného ve složkách ŽP.

References

1. Halešová T.: Pesticidy, léčiva a možnost jejich eliminace z ŽP, Odpadové fórum, 2018.
2. Altman R., Bosh B. Brunne K.: *Drugs* 75, 8 (2015).
3. Santos L., Araújo AN. Fachini A, Pena A.: *J. Haz. Mat.* 1, 175 (2010).
4. Zhang Y.: *Chemosphere* 73, 8 (2008).
5. Andrea Bartášková, Barbora Kamenická, Ivan Švancara, and Tomáš Weidlich: v tomto sborníku.