



Středoškolská technika 2011

Setkání a prezentace prací středoškolských studentů na ČVUT

VOLTAMERICKÁ STANOVENÍ FLUORODIFENU

Etela Kouklíková

Vyšší odborná a Střední zemědělská škola Benešov
Mendelova 131, 256 01 Benešov

Voltametrické stanovení fluorodifenu

Autorka: Etela Kouklíková

Líštěnecká 453, Bystřice, 257 51

Škola: Vyšší odborná a Střední zemědělská škola Benešov

Mendelova 131, Benešov 256 01

Lektor a konzultant: Mgr. Vít Novotný

Místo vypracování: Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze

Katedra analytické chemie

Benešov 2011

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto středoškolskou odbornou činnost vypracovala samostatně, pod vedením lektora Mgr. Víta Novotného, a že jsem všechny použité prameny řádně citovala.

V Bystřici dne 9. února 2011

.....

podpis

Poděkování

Dovoluji si tímto poděkovat svému lektorovi Mgr. Vítu Novotnému za vedení a všestrannou pomoc při vypracování této středoškolské odborné činnosti a třídní učitelce Mgr. Radce Šedivé za pochopení mé časté nepřítomnosti ve výuce.

Současně bych ráda poděkovala svým rodičům a spolužákům za podporu.

Předmětová hesla: analytická chemie
elektrochemie
stanovení fluorodifenu

Klíčová slova: fluorodifen
diferenční pulsní voltametrie
diferenční pulsní polarografie
meniskem modifikovaná stříbrná tuhá amalgamová elektroda
rtuťová kapková elektroda

Obsah

Seznam zkratk a použitých symbolů	7
1. Úvod	8
1.1 Cíl práce	8
1.2 Studovaná látka	8
2. Experimentální část	10

2.1 Reagencie	10
2.2 Aparatura	11
2.3 Pracovní elektroda	14
2.4 Pracovní postup	15
2.5 Stálost zásobního roztoku	15
3 Voltametrické stanovení fluorodifenu na modifikované stříbrné tuhé amalgamové elektrodě	18
3.1 Diferenční pulsní polarografie	18
3.1.1 Historie polarografie	18
3.1.2 Vlastní výzkum	19
3.2 Diferenční pulsní voltametrie	22
3.2.1 Teorie DPV	22
3.2.2 Vlastní výzkum	23
4 Závěr	26
Použitá literatura	27

Seznam zkratk a použitých symbolů

DPV	diferenční pulsní voltametrie
DPP	diferenční pulsní polarografie
m-AgSAE	meniskem modifikovaná stříbrná tuhá amalgamová elektroda
DPhEH	herbicide ze skupiny difenyletherů
pH ^f	výsledné pH směsi BR pufr – metanol
DME	rtuťová kapková elektroda

FD	fluorodifen
obr.	obrázek
č.	číslo
c	molární koncentrace

1. Úvod

1.1 Cíl

Tato práce se zabývá studiem elektrochemického chování fluorodifenu s využitím voltametrických a polarografických metod. Cílem práce je nalezení vhodných podmínek pro stanovení fluorodifenu na meniskem modifikované stříbrné tuhé amalgamové elektrodě (m-AgSAE) a rtuťové kapající elektrodě MDE. Za tímto účelem bylo použito diferenční pulsní voltametrie (DPV) a diferenční pulsní polarografie (DPP).

1.2 Studovaná látka

Fluorodifen (2-nitro-1-(4-nitrofenoxy)-4-(trifluormethyl)benzen) je žlutooranžová krystalická látka, bez zápachu nerozpustná ve vodě.

CAS registrační číslo: 15457-05-3

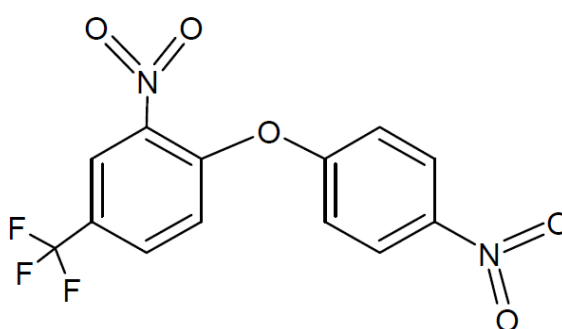
Bod tání: 93-94 °C

Sumární vzorec: C₁₃H₇F₃N₂O₅

Molekulární hmotnost: 328.20 g/ mol [1]

Obrázek č. 1: Strukturální vzorec studované látky

Fluorodifen je herbicid při ochraně kukuřice, soji, rýže a před plevele. Jde o odvozenou od Herbicidy z této aktivaci světlem



účinný jako kultur bavlny, dalších plodin látku strukturně difenyletheru. skupiny látek po poskytují látky

inhibující činnost protoporphyrinogen oxidasy. Po vyřazení činnosti tohoto enzymu se v cílové rostlině hromadí deriváty porfyrinu způsobující oxidativní poškození buněčných struktur. DPhEH jsou při úniku do životního prostředí velmi toxické pro vodní živočichy, a to jak pro

ryby, tak zejména pro obojživelníky a pro vodní bezobratlé. Jelikož se jedná o herbicidy, tak při úniku do vod z místa aplikace mohou vážně ohrozit i vodní vegetaci a fytoplankton. Pro teplokrevné živočichy tyto látky příliš akutně toxické nejsou, mohou ovšem narušovat hormonální rovnováhu v těle v důsledků strukturní podobnosti s hormony štítné žlázy. Jsou také podezřelé z karcinogenity pro člověka, jejich mutagenicita byla prokázána v některých studiích.

2 Experimentální část

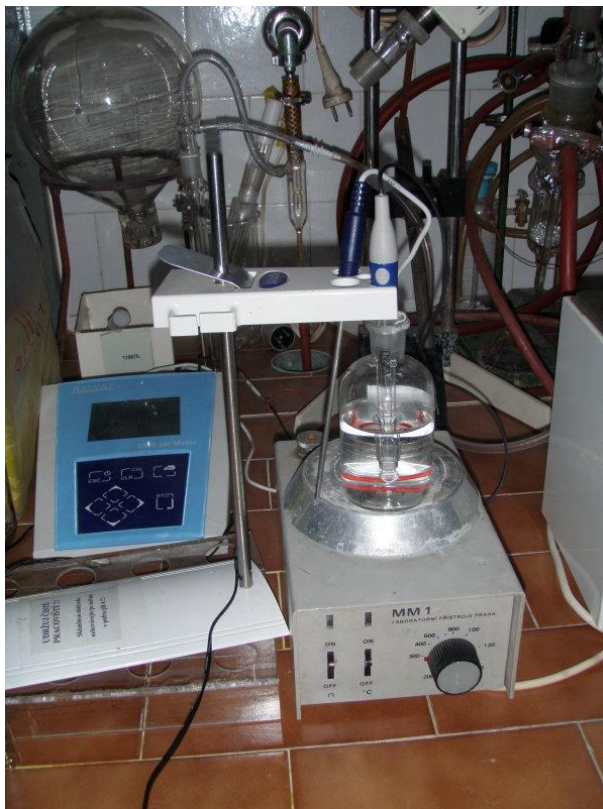
2.1 Reagencie

Zásobní roztok fluorodifenu o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ byl připraven rozpuštěním 0,0329 g této látky ve 100 ml methanolu. Roztok byl uchováván ve tmě za laboratorní

teploty. Roztoky o nižších koncentracích byly připravovány přesným ředěním zásobního roztoku methanolem. Další použité chemikálie: octová kyselina, kyselina fosforečná, kyselina boritá, hydroxid sodný, chlorid draselný, deionizovaná voda.

Brittonovy-Robinsonovy tlumivé roztoky o příslušném pH byly připraveny smísením $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH s roztokem obsahujícím kyselinu boritou, fosforečnou a octovou, každou o koncentraci $0,04 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Přesná hodnota pH byla měřena digitálním pH-metrem Jenway 3510 (Jenway, Essex, Velká Británie) na obr. 2 s kombinovanou skleněnou elektrodou, viz. na obr. č. 3 .

Používané roztoky byly uchovávány ve skleněných nádobách.



Obrázek č. 2: pH metr Jenway 3510



Obrázek č. 3: Kombinová skleněná elektroda

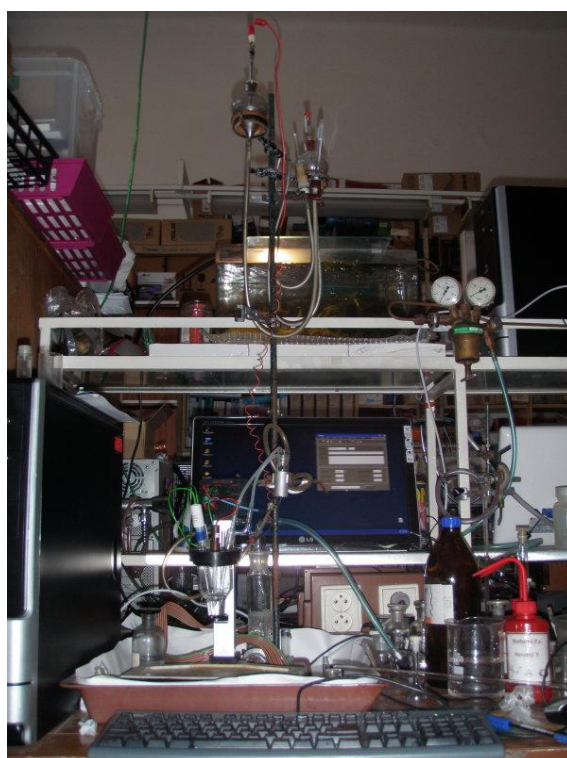
2.2 Aparatura

Spektrofotometrická měření byla prováděna na Spektrofotometru Agilent 8453 na obr. 5 ve skleněných kyvetách měrné tloušťky 1,01 mm.

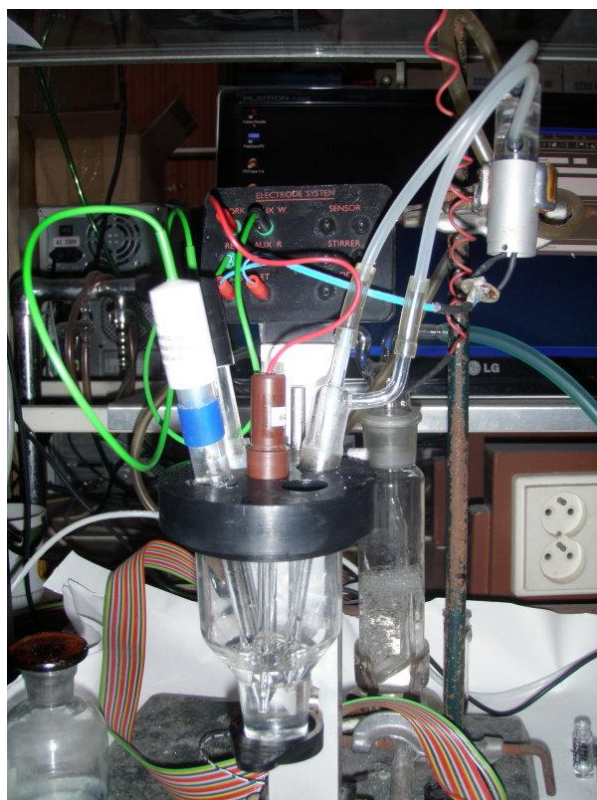
Při všech voltametrických a polarografických měřeních byla použita sestava Eco-Tribo Polarograf se softwarem PolarPro verze 5.1 (Polaro-Sensors, Praha, ČR), na obr. č. 5. Software pracoval v operačním systému Windows XP. Jednotlivá měření byla prováděna v tříelektrodovém zapojení, kdy byla jako referentní elektroda použita argentochloridová elektroda a jako pomocná platinová elektroda. Jako pracovní elektroda byla použita m-AgSAE a MDE, postup přípravy m-AgSAE elektrody je ilustrován na obr. č. 7. Snímek elektrod v polarografické nádobce na obr. č. 6. Při DPV byly na m-AgSAE vkládány pulsy o šířce 100 ms a modulační amplitudě -50 mV pro redukci rychlost polarizace u DPV byla $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ rychlost polarizace u DPP byla $4 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



Obrázek č. 4: Spektrofotometr Agilent 8453

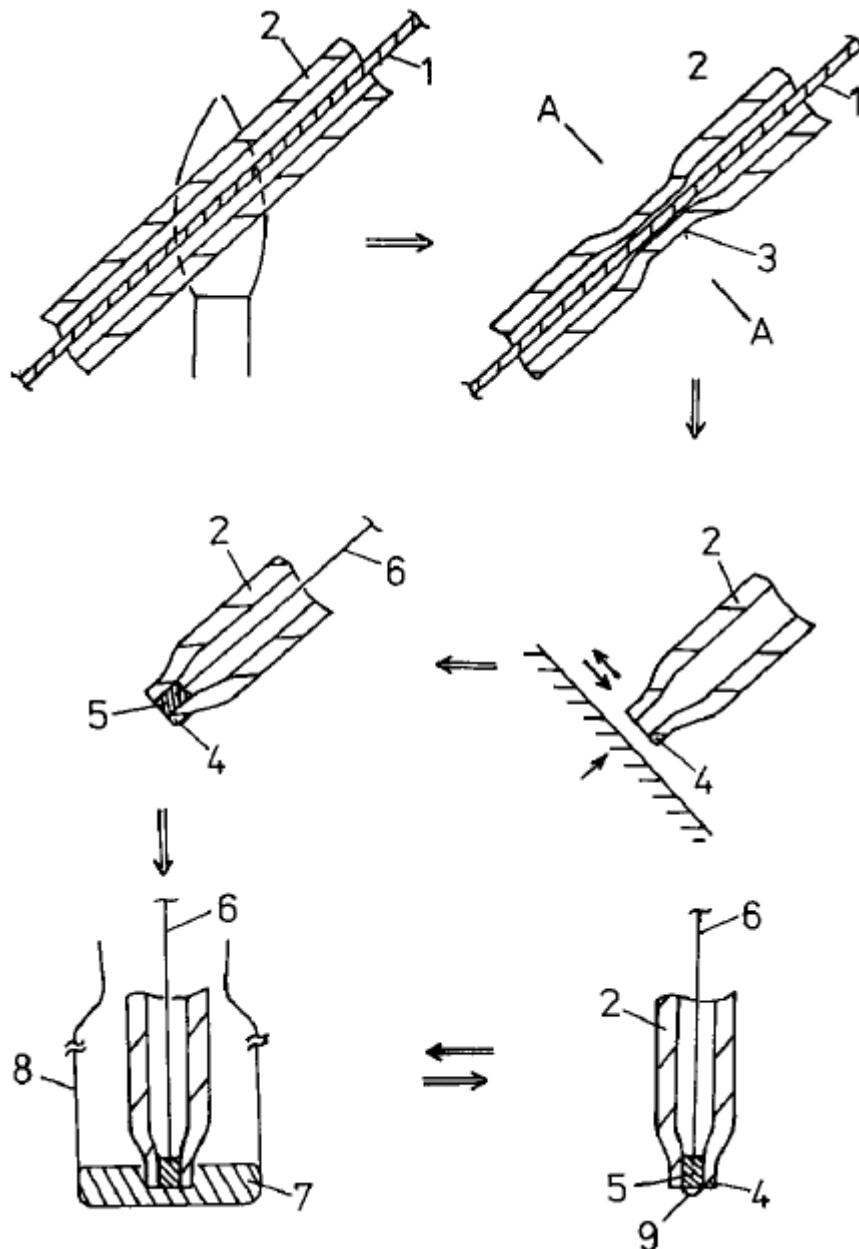


Obrázek č. 5: Eco-Tribo Polarograf



Obrázek č. 6: Polarografická nádobka s elektrodami

2.3 Pracovní elektroda m-AgSAE



Obrázek č. 7: Postup při výrobě m-AgSAE

- 1) stříbrný drátek 2) skleněná trubička 3) rozříznutí skleněné trubičky A-A naznačení místa odříznutí 4) špička kapiláry 5) stříbrný prášek 6) Kontakt z platinového drátku 7) rtuť 8) skleněná vialka 9) meniscus [4]

Stříbrná tuhá amalgamová elektroda, m-AgSAE byla vyvinuta B. Yosypchukem na Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského. Skládá se ze zúžené skleněné trubičky

naplněné práškovým stříbrem. Ze stříbra ponořením elektrody do rtuti vznikne tuhý amalgám, jehož povrch se vyleští a dalším ponořením se na špičce elektrody vytvoří meniskus rtuti, který slouží jako aktivní plocha pracovní elektrody. Pevné elektrody mají oproti rtuťovým elektrodám tu nevýhodu, že jejich povrch může být v průběhu jejich použití pasivován. U stříbrných tuhých amalgámových elektrod se pasivaci předchází třemi způsoby. Povrch elektrody lze znovu amalgamovat ponořením do rtuti, aktivovat a regenerovat.

Po každé sérii měření byla opláchnuta m-AgSAE methanolem.

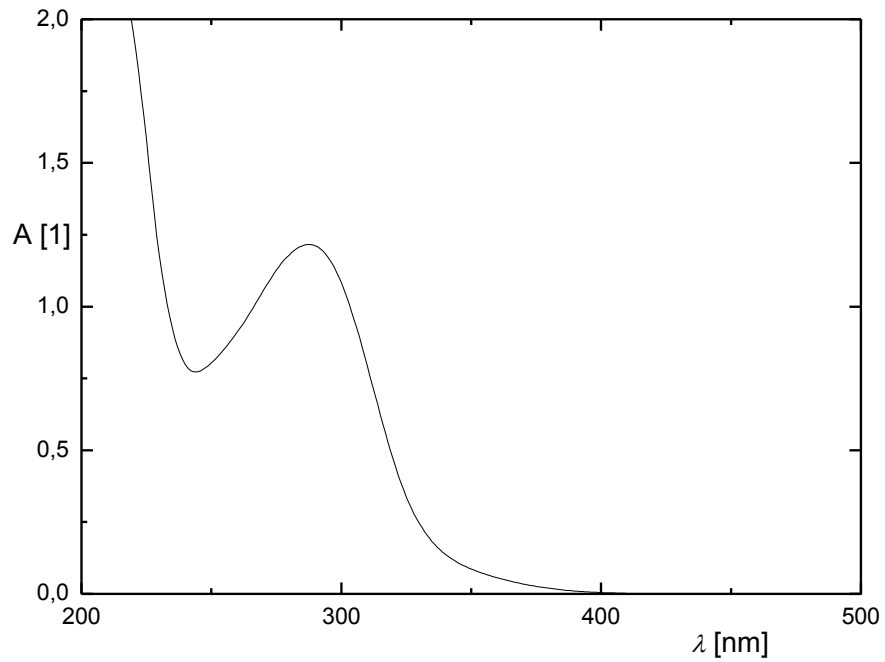
2.4 Pracovní postup

Při voltametrických měřeních bylo do 10 ml odměrné baňky napipetováno potřebné množství zásobního roztoku fluorodifenu v methanolu, následně byl přidán methanol do celkového objemu 5 ml a nakonec byla odměrná baňka doplněna po rysku Britonovým-Robinsonovým pufrem. Roztok byl poté z odměrné baňky převeden do polarografické nádoby. Roztok byl zbaven kyslíku probubláním dusíkem po dobu 5 min a následně byly zaznamenány tři voltametrické křivky.

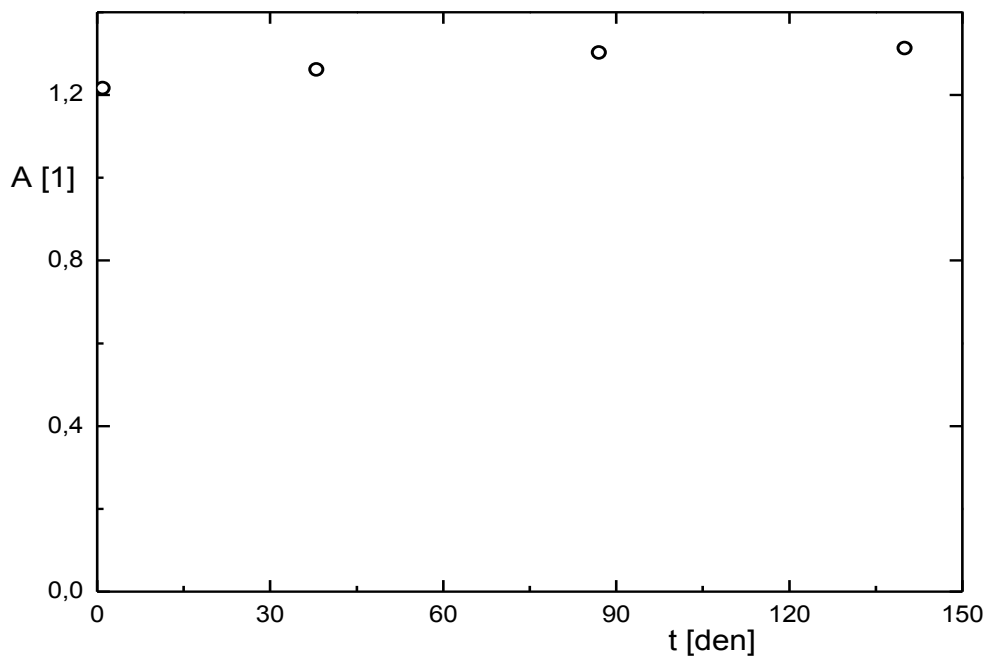
2.5 Stálost zásobního roztoku

Ke sledování stálosti zásobního roztoku studované látky o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v methanolu byl tento roztok sledován spektrofotometricky ve skleněných kyvetách o měrné tloušťce 1,01 mm. Referentní kyveta byla naplněna metanolem.

Absorpční spektrum studované látky je uvedeno na obr. č. 8.



Obrázek č. 8: UV-VIS spektrum fluorodifenu v methanolu ($c \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) naměřené v den přípravy zásobního roztoku v 1,01 mm skleněné kvetě.



Obrázek č. 9: Závislost absorbance při vlnové délce 288 nm roztoku fluorodifenu v methanolu ($c \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) na čase uplynulém ode dne přípravy.

Nepatrný nárůst absorpance může být způsoben vypařením malého množství rozpouštědla. Zásobní roztok byl po celou dobu kontroly stálosti stálý.

3 Voltametrické stanovení fluorodifenu na m-AgSAE

3.1 DP polarografie

3.1.1 Historie polarografie

Objev polarografie a její zavedení do elektrochemické a elektroanalytické praxe je spojen se jménem Jaroslava Heyrovského. J. Heyrovský dospěl k polarografii od studia závislosti povrchového napětí rtuti na jejím potenciálu. Při tomto studiu používal skleněnou kapiláru o vnitřním průměru několika desítek mikrometrů spojenou hadičkou s reservoírem rtuti. Kapilára byla ponořená do roztoku elektrolytu a rtuť z ní zvolna vykapávala. Na rtuťovou kapku bylo z vnějšího zdroje vkládáno různé napětí proti druhé elektrodě, již byla rtuťová loužička na dně nádoby s roztokem elektrolytu. Povrch rtuťové loužičky (nepolarizovatelná elektroda) byl mnohonásobně větší než povrch rtuťové kapky, takže veškeré změny napětí se projeví pouze na rtuťové kapce (polarizovatelná elektroda). Rtuťová kapička odkápne ze skleněné kapiláry do roztoku v okamžiku, kdy gravitační síla daná její zvolna narůstající hmotností právě překoná sílu povrchového napětí, které ji vtahuje do kapiláry. Hmotnost odkapávajících kapek (zjišťovaná jejich vážením), případně doba mezi dvěma kapkami, je tak přímo úměrná studovanému povrchovému napětí.

K zjednodušení měření elektrokapilárních křivek zapojil J. Heyrovský (v r. 1922) do obvodu se rtuťovou kapkovou elektrodou zrcátkový galvanometr a sledoval závislost protékajícího proudu na potenciálu kapkové elektrody. Brzy si povšiml, že v přítomnosti různých iontů kovů dochází při určitých potenciálech k nárůstu proudu, a že závislost proudu na potenciálu má tvar vlny, jejíž výška je přímo úměrná koncentraci příslušného iontu. V roce 1924, společně s japonským spolupracovníkem M. Shikatou, viz. obr. č. 10, navrhl přístroj, který závislost proudu na potenciálu zaznamenával automaticky.

Přístroj nazvali polarografem (přístroj pro záznam polarizační křivky) a metodu polarografií. Proto se stále pro voltametrii se rtuťovou kapající elektrodou používá název polarografie. J. Heyrovský byl za svůj objev oceněn v r. 1959 Nobelovou cenou za chemii.

Přístroje pro voltametrii či polarografii dnes používané jsou elektronické přístroje zcela bez mechanických komponent (vyjma rtuťové elektrody), jejichž činnost je vesměs řízena počítačem. [2]

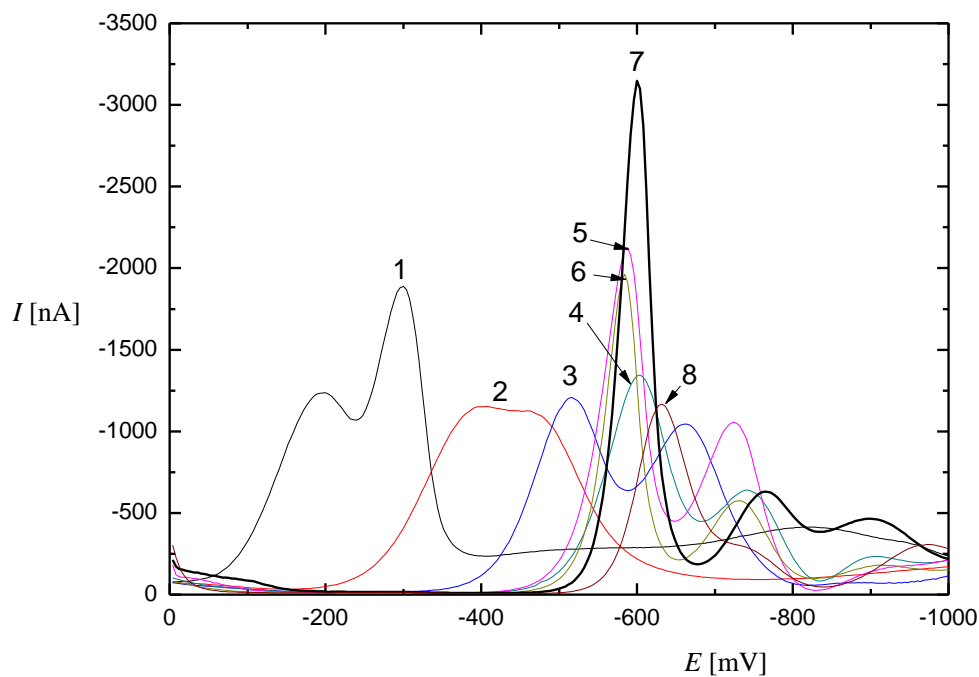


Obrázek č. 10: J. Heyrovský s japonským spolupracovníkem Masuzou Shikatou [3]

3.1.2 Vlastní výzkum

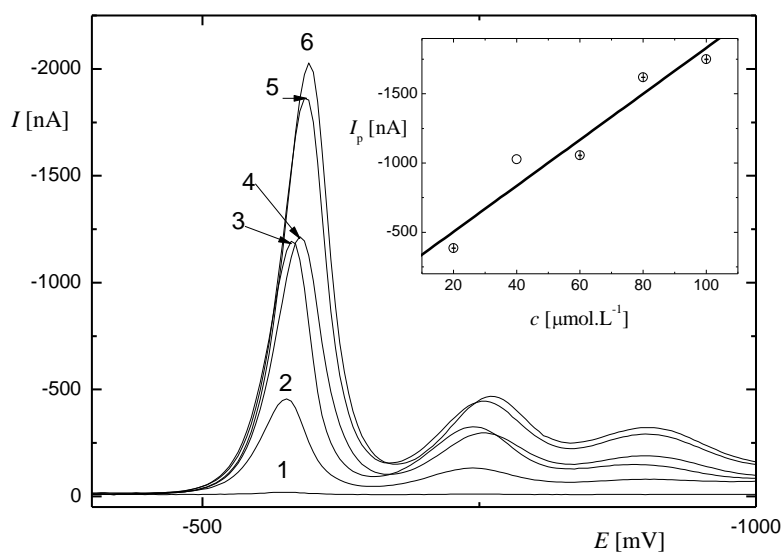
Závislost polarografického chování fluorodifenu na pH byla studována za použití roztoku obsahující methanol a BR pufr o daném pH. Koncentrace fluorodifenu v těchto roztocích činila $c \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Polarografické chování fluorodifenu bylo studováno v rozsahu pH použitého BR pufru 2 -12.

Při DPP na DME byl sledován fluorodifen ($c \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) v prostředí BR pufru od pH 2 do pH 12. Látka poskytuje v pH 4 pouze jeden pík, v pH 11 tři píky a v ostatních pH 2 píky. Potenciál obou píků se se zvyšujícím se pH posouvá směrem k zápornějším hodnotám. Nejlépe vyvinutý signál poskytuje látka při pH 11 a toto pH bylo proto použito k naměření kalibrační závislosti, viz obr. č 11.



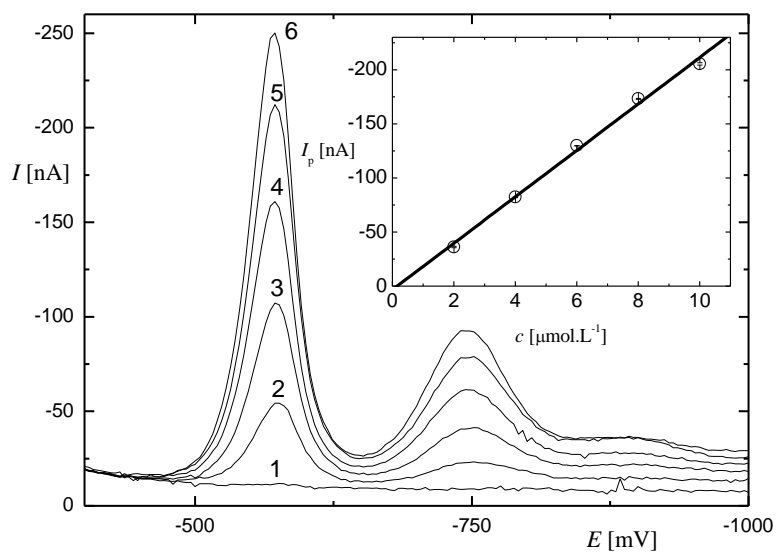
Obrázek č. 11: DP polarogramy fluorodifenu ($c \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) na DME v prostředí směsi Brittonova – Robinsonova pufru o daném pH a methanolu (1:1). pH BR pufru 2 (1), 4 (2), 6 (3), 8 (4), 9(5), 10 (6), 11 (7) a 12 (8).

Pro proměření koncentrační závislosti bylo vybráno prostředí o pH 11. BR pufr pH 11 dosahuje v daném prostředí největších hodnot.



Obrázek č. 12: DP polarogramy fluorodifenu v prostředí BR pufr pH 11 – methanol 1:1

a příslušná kalibrační závislost. Koncentrace FD 0 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4), 80 (5) a 100 (6) $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

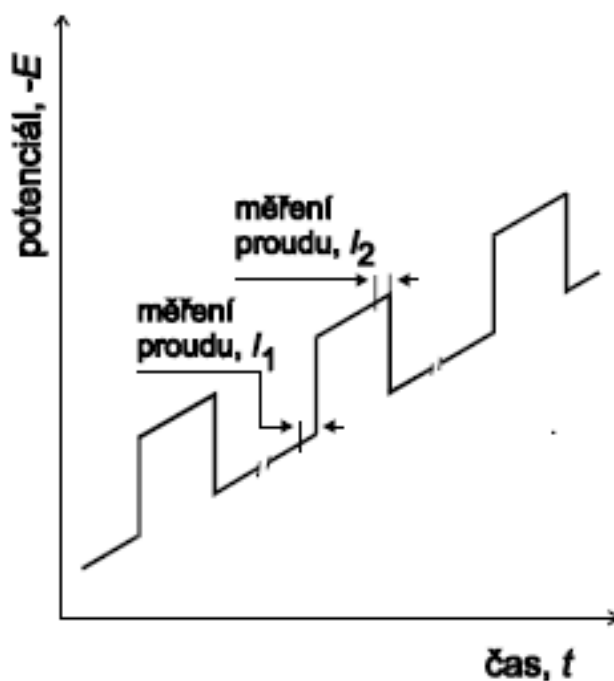


Obrázek č. 13: DP polarogramy fluorodifenu v prostředí BR pufr pH 11 – methanol 1:1 a příslušná kalibrační závislost. Koncentrace FD 0 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5) a 10 (6) $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

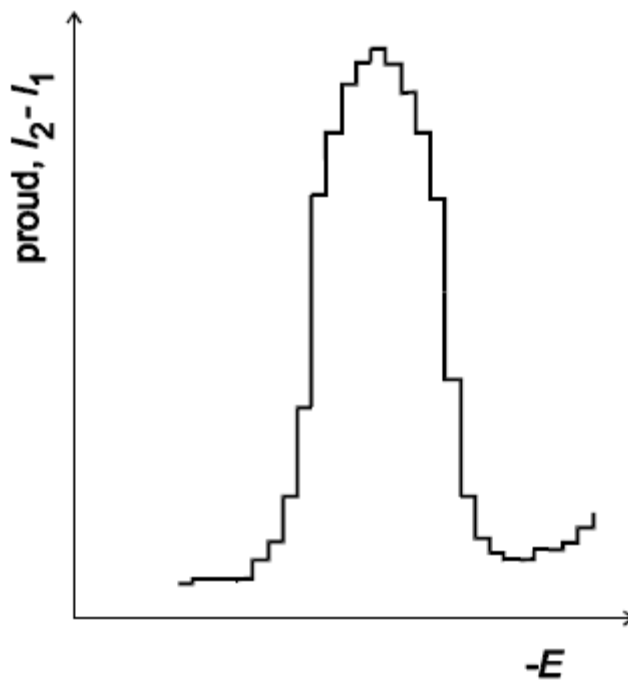
3.2 DP voltametrie

3.2.1 Teorie DPV

Při DPV se potenciál lineárně s časem mění a periodicky překládá potenciálovými pulsy o amplitudě řádově desítek mV a době trvání desítek ms. **Registruje se rozdíl proudů změřených těsně před vložením potenciálového pulsu a na jeho konci**, obr. č. 14. Voltametrická křivka má tvar píku, přičemž poloha jeho vrcholu na potenciálové ose je blízká půlvlnovému potenciálu a výška je závislá na koncentraci analytu, obr. 15. Touto variantou voltametrické analýzy je možno stanovovat nižší koncentrace látek. [2]



Obrázek č. 14: Průběh potenciálu vkládaného na pracovní elektrodu s vyznačením intervalů, kdy je měřen proud [2]

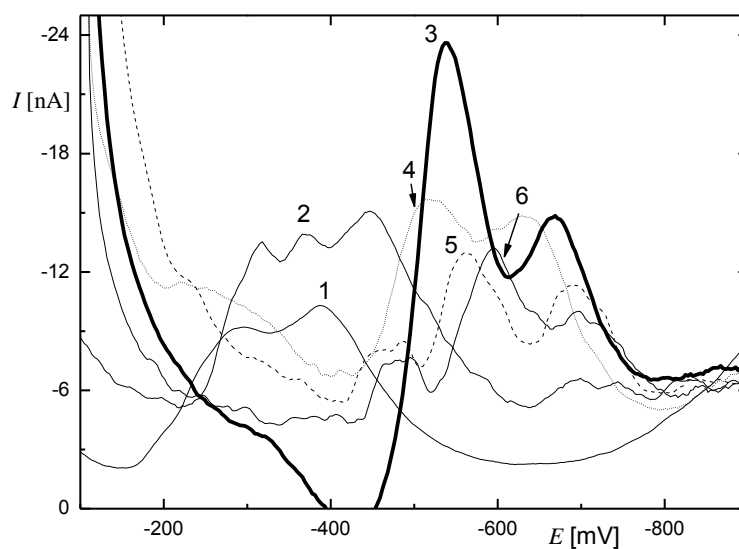


Obrázek č. 15: Voltametrická křivka [2]

3.2.2 Vlastní výzkum

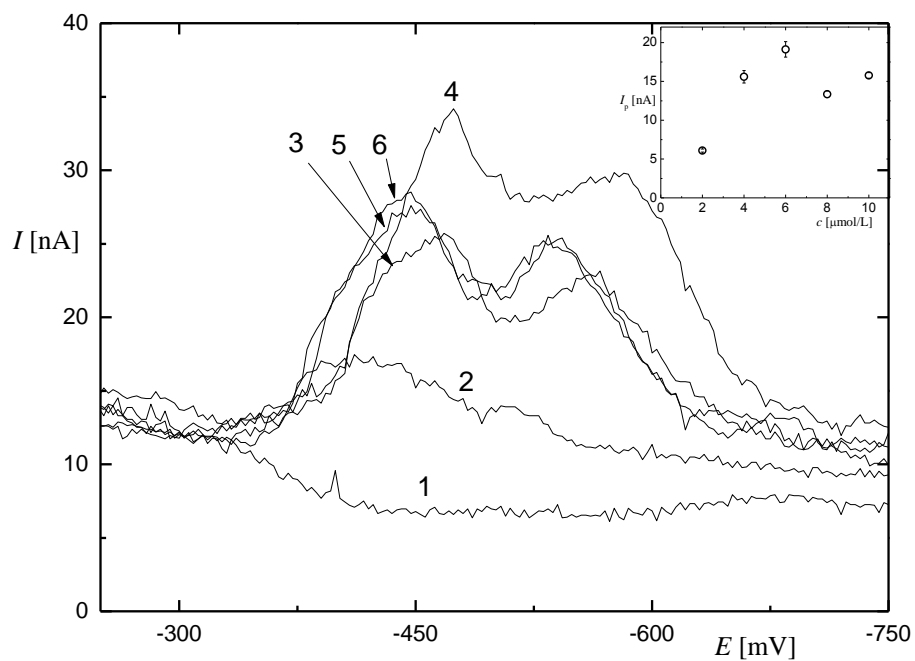
Podobně jako u předešlé metody, byl vliv pH na chování fluorodifenu ($c \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) při DPV na m-AgSAE sledován v prostředí BR pufru od pH 2 do pH 12.

Zaznamenané křivky jsou na obr. č. 16. Látka poskytuje v pH 4 tři píky v ostatních pH píky pouze 2.



Obrázek č. 16: DP voltamogramy fluorodifenu ($c\ 1\cdot 10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) na m-AgSAE v prostředí směsi Brittonova – Robinsonova pufru o daném pH a methanolu (1:1). pH BR pufru 2 (1), 4 (2), 6 (3), 8 (4), 10 (5) a 12 (6).

Pro proměření koncentrační závislosti bylo vybráno prostředí o pH 6. BR pufr pH 6 dosahuje v daném prostředí největších hodnot.



Obrázek č. 17: DP voltamogramy fluorodifenu na m-AgSAE v prostředí směsi Brittonova – Robinsonova pufru pH 6 a methanolu (1:1). Koncentrace fluorodifenu 0 (1) 2 (2) 4 (3) 6 (4) 8 (5) a $10 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (6).

Závěr

1. Bylo prostudováno chování fluorodifenu při diferenční pulsní polarografii na kapající rtuťové elektrodě. Byly nalezeny optimální podmínky z hlediska pH. Optimálním prostředím pro stanovení fluorodifenu je směs methanolu a BR pufru pH 11, kde fluorodifen poskytuje nejlépe vyhodnotitelný polarografický pík.
2. Dále bylo prostudováno chování fluorodifenu při diferenční pulsní voltametii na meniskem modifikované stříbrné tuhé amalgamové elektrodě. Byly nalezeny optimální podmínky pro jeho stanovení v koncentračním rozmezí $(2 - 10) \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Optimálním prostředím je směs methanolu – BR pufru pH 6, kde fluorodifen poskytuje nejlépe vyhodnotitelný voltametrický pík.

Seznam literatury

1. Modern weed control, Alden Springer Crafts, Wilfred William Robbins University of California Press, 1975, staženo 17. 11. 2010
2. Základní analytická chemie pro studenty, pro něž analytická chemie není hlavním studijním oborem, František Opekar, Ivan Jelínek, Petr Rychlovský a Zbyněk Plzák Praha, str. 99, 104 a 106
3. <http://www.mua.cas.cz/aav/jaroslav-heyrovsky.pdf>, staženo 8. 3. 2011
4. Electrodes of Nontoxic Solid Amalgams for Electrochemical Measurements Bogdan Yosypchuk, Ladislav Novotný Electroanalysis 14, 1733 (2002).