Badanie wpływu wstępnej obróbki powierzchni elektrody diamentowej domieszkowanej borem na oznaczanie fenheksamidu

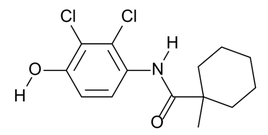
Mariola Brycht*, Andrzej Leniart, Barbara Burnat, Sławomira Skrzypek

Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, ul. Tamka 12, 91-403 Łódź

*e-mail: mariola.brycht@chemia.uni.lodz.pl

WYDZIAŁ CHEMII
Uniwersytet Łódzki

WPROWADZENIE I CEL BADAŃ



- Obiektem badań w prezentowanej pracy jest fenheksamid (FH), który jest fungicydem hydroksyanilidowym stosowanym przeciwko szarej pleśni truskawek, borówek, winogron i malin, zgniliźnie brunatnej jabłoni i zgniliźnie twardzikowej owoców pestkowych [1].
- Wcześniejsze badania woltamperometryczne pokazały, że możliwe jest oznaczenie FH na różnych elektrodach węglowych, takich jak: elektroda z węgla szklistego (GCE) oraz pastowe elektrody węglowe na bazie grafitu (CPE) i węgla szklistego (GCPE) [1].
- Elektrochemiczne utlenianie FH, który w swojej strukturze chemicznej posiada grupę hydroksylową (jest pochodną fenolu), prowadziło do powstania niepożądanych produktów utleniania FH. To z kolei powodowało tworzenie filmów polimerowych, które przylegały do powierzchni elektrod roboczych, powodując ich dezaktywację i spowalnianie dalszego procesu utleniania.
- Dlatego też niezwykle istotna była obróbka wstępna powierzchni elektrod roboczych pomiędzy każdym pomiarem (czyszczenie mechaniczne za pomocą tlenku glinu w przypadku GCE oraz usuwanie zużytej pasty węglowej w przypadku pastowych elektrod węglowych oraz polerowanie na kawałku bibuły) [1]. Procedura mechanicznego czyszczenia powierzchni elektrod jest jednak praco- i czasochłonna.
- Jako alternatywę do w/w elektrod można zastosować elektrodę diamentową domieszkowaną borem (BDDE), która – ze względu na swoje unikatowe właściwości – znalazła szerokie zastosowanie w elektroanalizie związków organicznych o znaczeniu biologicznym.
- BDDE charakteryzuje się m.in.: bardzo szerokim zakresem potencjałów w środowiskach wodnych i niewodnych, niskim i stabilnym prądem tła, doskonale polaryzowalną powierzchnią, odpornością na dezaktywację oraz wysoką odpornością mechaniczną [2,3]. Poza tym, w celu zapobiegania negatywnym skutkom pasywacji, a także celem reaktywacji powierzchni BDDE, wzmocnienia sygnału analitycznego czy zapewnienia powtarzalnych i odtwarzalnych wyników stosuje się aktywację elektrochemiczną *in situ* powierzchni BDDE [2,3].

OBRÓBKA WSTĘPNA POWIERZCHNI BDDE

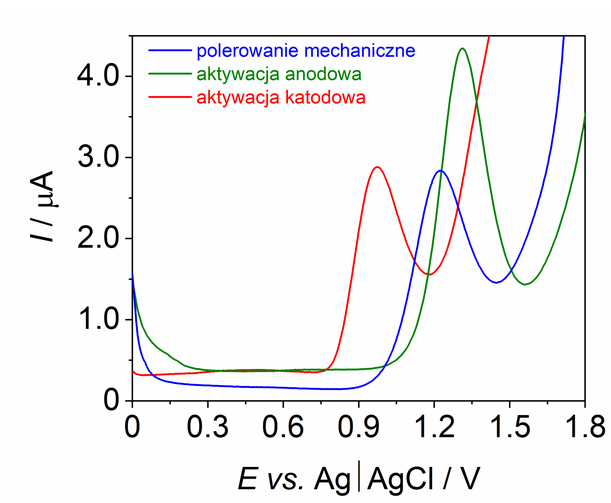
Przetestowano następujące sposoby obróbki wstępnej BDDE:

- polerowanie mechaniczne powierzchni na filcu w wodnej zawiesinie tlenku glinu,
- elektrochemiczna *in situ* aktywacja powierzchni poprzez zastosowanie wysokiego dodatniego (+2,4 V) i ujemnego (–2,4 V) potencjału aktywacji przez 300 s w 0,1 mol L^{-1} roztworze H_2SO_4.

Natężenie prądu piku (I_p) i jego powtarzalność (RSD, n = 5) oraz potencjał piku (E_p) FH otrzymane na BDDE polerowanej mechanicznie i aktywowanej elektrochemicznie.

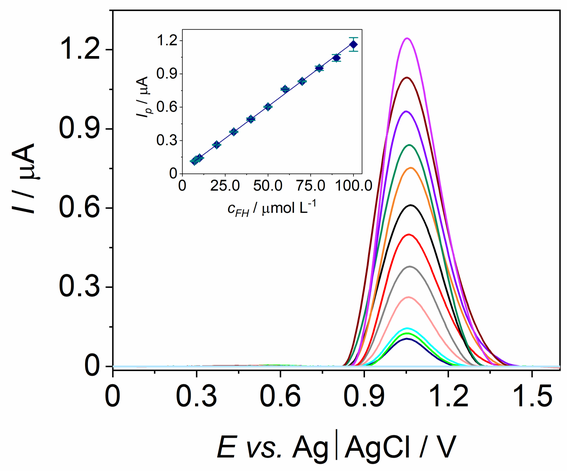
rodzaj obróbki wstępnej	I_p / µA	RSD / %	E_p / V
polerowanie mechaniczne	1,70	14,1	+1,22
aktywacja anodowa (E_{akt} = +2,4 V, t_{akt} = 300 s)	3,46	1,8	+1,31
aktywacja katodowa (E_{akt} = −2,4 V, t_{akt} = 300 s)	1,80	5,2	+0,977

Do dalszych badań wybrano aktywację anodową.



Woltamperogramy zarejestrowane techniką woltamperometrii fali prostokątnej (SWV) w roztworze buforu Brittona-Robinsona (BRB) o pH 2,0 zawierającym FH ($1{,}0\times10^{-4}$ mol L^{-1}) na BDDE polerowanej mechanicznie i aktywowanej anodowo i katodowo.

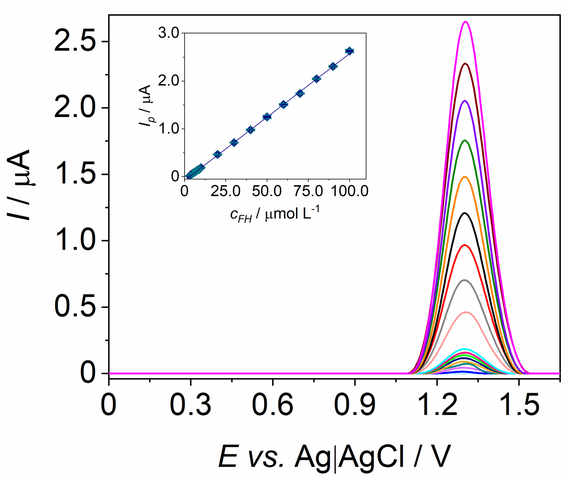
WOLTAMPEROMETRYCZNE OZNACZANIE FH



Woltamperogramy po korekcji linii podstawowej zarejestrowane na polerowanej mechanicznie BDDE techniką SWV w roztworze BRB o pH 2,0 zawierające wzrastające stężenie FH w zakresie stężeń $7{,}0\times10^{-6}$ –$1{,}0\times10^{-4}$ mol L^{-1}.

Uzyskane parametry analityczne oznaczania FH na BDDE polerowanej mechanicznie i aktywowanej anodowo.

parametr analityczny	polerowana mechanicznie BDDE	aktywowana anodowo BDDE
zakres liniowości / µmol L^{-1}	7.0 – 100.0	3.0 – 100.0
czułość / µA L mol^{-1}	0.0114	0.0265
LOD / µmol L^{-1}	2.3	0.82
LOQ / µmol L^{-1}	6.9	2.5



Woltamperogramy po korekcji linii podstawowej zarejestrowane na aktywowanej anodowo BDDE techniką SWV w roztworze BRB o pH 2,0 zawierające wzrastające stężenie FH w zakresie stężeń $3{,}0\times10^{-6}$ –$1{,}0\times10^{-4}$ mol L^{-1}.

PODSUMOWANIE

- Uzyskane wyniki pokazały, że zastosowanie elektrochemicznej *in situ* aktywacji anodowej powierzchni BDDE było najskuteczniejszym sposobem zapobiegania negatywnym skutkom pasywacji powierzchni BDDE przez produkty utleniania FH.
- Dodatkowo, lepsze parametry analityczne (szerszy zakres liniowości, wyższą czułość, niższe LOD i LOQ) oznaczania FH uzyskano na anodowo aktywowanej BDDE niż przy użyciu mechanicznie polerowanej BDDE.
- Zastosowanie anodowej aktywacji powierzchni BDDE pozwoliło uzyskać porównywalne lub nawet lepsze wyniki od tych uzyskanych na GCE, CPE i GCPE [1] bez konieczności stosowania praco- i czasochłonnej mechanicznej obróbki wstępnej powierzchni elektrod roboczych.

Uzyskane parametry analityczne oznaczania FH na różnych elektrodach węglowych [1].

parametr analityczny	BDDE*	GCE	CPE	GCPE
zakres liniowości / µmol L^{-1}	3.0 – 100.0	2.9 – 29.8	3.2 – 44.6	4.0 – 49.5
LOD / µmol L^{-1}	0.82	0.95	0.97	1.32

* aktywowana anodowo BDDE

LITERATURA

[1] M. Brycht *et al.*, Food Chemistry 338 (2021) 127975; [2] N. Yang *et al.*, Chemical Society Reviews 48 (2019) 157; [3] S. Baluchová *et al.*, Analytica Chimica Acta 1077 (2019) 30.

VIII Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Innowacje w praktyce”, 14.10.2021, Lublin