

STANOVENÍ AMINOBIFENYLŮ V PITNÉ A V ŘÍČNÍ VODĚ HPLC S ELEKTROCHEMICKOU DETEKČÍ POMOCÍ BOREM DOPOVANÉ DIAMANTOVÉ FILMOVÉ ELEKTRODY

LUCIE MAIXNEROVÁ^{a*},
KAROLINA PECKOVÁ^b, JIŘÍ BAREK^b
a HELENA KLÍMOVÁ^a

^a Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra učitelství a didaktiky chemie, Hlavova 2030/8, 128 43, Praha 2, ^b Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, UNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí, Hlavova 2030/8, 128 43, Praha 2
maixner1@natur.cuni.cz

Došlo 5.10.09, přijato 23.11.09.

Klíčová slova: 2-aminobifenyl, 3-aminobifenyl, 4-aminobifenyl, HPLC, ampérometrická detekce, borem dopovaná diamantová filmová elektroda, extrakce tuhou fází

Úvod

Aminoderiváty bifenyly jsou toxické při vdechování, styku s kůží a při požití, mají kumulativní účinky, jsou škodlivé pro vodní organismy a mohou vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí¹. Současně představují metabolity dalších genotoxických polutantů – nitrovaných polycyklických aromatických uhlovodíků (NPAH)², a tudíž mohou sloužit jako biomarkery míry expozice těmto nebezpečným látkám³. Proto neustále roste poptávka po stanovení těchto genotoxických látek v nejrůznějších matricích.

Elektrochemická detekce (ED) získala od svého zavedení v průtokových metodách v 70. letech minulého století nezastupitelné místo mezi ostatními detekčními metodami⁴, podpořené v posledních deseti letech zájmem o miniaturizované detekční systémy⁵. Největší uplatnění nacházejí materiály obsahující různé formy uhlíku (skelný uhlík, uhlíková vlákna, porézní grafit, modifikované uhlíkové pasty a inkousty), a dále platina, zlato a stříbro, které jsou zpravidla používány v komerčně dostupných přístrojích. Velkou oblibu v posledních dvou desetiletích si v elektroanalytické chemii získaly borem dopované dia-

mantové filmové elektrody (BDDFE). K jejich výhodným vlastnostem patří mechanická a chemická stabilita, malá náchylnost k pasivaci, široké potenciálové okno, nízký zbytkový proud a biokompatibilita^{6–9}.

Extrakce patří mezi separační metody, které jsou založené na kontaktu dvou makroskopicky zřetelně oddělených nemísitelných fází. Při extrakci tuhou fází (SPE) v dynamickém uspořádání je tuhý sorbent v extrakční koloně proléván roztokem vzorku. V analytické chemii se SPE využívá zejména k prekoncentraci a předběžné separaci látek¹⁰.

Cílem této práce bylo stanovení 2-aminobifenyly (2-AB), 3-aminobifenyly (3-AB) a 4-aminobifenyly (4-AB) v modelových vzorcích pitné a říční vody metodou vysokoúčinné kapalinové chromatografie s elektrochemickou detekcí (HPLC-ED) v tenkovrstvé cele pomoci BDDFE a nalezení vhodných podmínek pro jejich předběžnou separaci a prekoncentraci pomoci extrakce na tuhou fází.

Experimentální část

Reagencie

Zásobní roztoky 2-AB (Sigma-Aldrich, 97%), 3-AB (syntetizováno na katedře organické chemie PřF UK v Praze) a 4-AB (Sigma-Aldrich, 97%) o koncentraci $1 \cdot 10^{-4}$ mol l^{-1} byly připraveny rozpuštěním přesně naváženého množství dané látky v 250 ml deionizované vody (Milli-Q plus system, Millipore, USA), za pomoci ultrazvuku. Dále byly použity tyto chemikálie čistoty p.a.: octová kyselina (Lach-Ner, Neratovice), hydroxid sodný (Lach-Ner, Neratovice), kyselina fosforečná (Lach-Ner, Neratovice), aceton (Lach-Ner, Neratovice), diethylether (Lachema, Neratovice), ethylester kyseliny octové (Lachema, Brno), kyselina chlorovodíková (Lachema, Neratovice). Methanol a acetonitril v chromatografické čistotě dodal Merck, Praha. Octanový tlumivý roztok o koncentraci 0,01 mol l^{-1} a pH 5,0 byl připraven směsím 0,577 ml 99% kyseliny octové s 900 ml deionizované vody. pH vzniklého roztoku bylo upraveno na hodnotu 5,0 roztokem 0,2 M-NaOH. Roztok byl doplněn deionizovanou vodou na 1 l. Fosfátový tlumivý roztok o koncentraci 0,01 mol l^{-1} a pH 1,5 byl připraven smísením 0,068 ml 85% kyseliny fosforečné s 90 ml deionizované vody. pH vzniklého roztoku bylo upraveno na hodnotu 1,5 koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou a doplněno deionizovanou vodou na 100 ml. Přesná hodnota pH byla měřena digitálním pH-metrem Jenway 4330 (Jenway, Velká Británie) s kombinovanou skleněnou elektrodou (typ 924 005). pH-metr byl kalibrován standardními vodními pufrý za laboratorní teploty.

* Lucie Maixnerová se s touto prací úspěšně zúčastnila soutěže O cenu firmy Merck 2009 za nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytické chemie.

Aparatura

HPLC byla prováděna na kapalinovém chromatografu ve složení: gradientová pumpa L-7100, autosampler L-7200, spektrofotometrický UV/VIS detektor L-7400, řídicí jednotka D-7000 (vše Merck-Hitachi, SRN). Obsluhu systému, sběr a vyhodnocení dat zajišťoval osobní počítač s programem HSM (Merck-Hitachi, SRN) pracující v operačním systému MS Windows NT (Microsoft Corporation, USA). Pro HPLC separaci aminobifenylů byla použita kolona LiChroCART ChiraDex[®] (250 × 4 mm, 5 μm, Merck, SRN) s kovalentně vázaným β-cyklohexanem a předkolonka LiChroCART ChiraDex[®] (4 × 4 mm, 5 μm, Merck, SRN). Měření byla prováděna za laboratorní teploty, kolona nebyla termostatována. Používané mobilní fáze byly odvodušňovány ultrazvukem. Spektrofotometrický UV/VIS detektor byl stabilně nastaven na vlnovou délku detekce 290 nm (cit.⁸). Tenkovrstvý ampérometrický detektor pracující v tříelektrodovém uspořádání, kde pracovní elektrodou byla BDDFE, byl sériově zapojen za výstup ze spektrofotometrického UV/VIS detektoru. Pracovní potenciál, tj. potenciál vkládaný na pracovní elektrodu, při kterém dosahuje poměr signálu k šumu maximální hodnoty, byl +1,2 V (převzato z práce¹¹). Pro vkládání pracovního potenciálu na elektrodový systém detektoru byl použit potenciostat ADLC 2 (Laboratorní přístroje, ČR).

Pracovní elektroda byla poskytnuta prof. G. M. Swainem (Michigan State University, East Lansing, Michigan, USA). Jednalo se o borem dopovaný mikrokrytalický diamantový film připravený technikou chemické depozice par ze směsi methanu, vodíku a diboranu^{7–9}. Před prvním použitím byl povrch BDDFE zoxidován vložením potenciálu +2,4 V po dobu 60 min v 0,1 M-H₂SO₄. Jako referenční elektroda byla použita argentchloridová referenční elektroda typu 66-EE009 (Cypress Systems, Chelmsword, USA). Použitá tenkovrstvá detekční celá¹² se skládá ze dvou polychlorotrifluoroethylenových (Kel-F) částí. V horní jsou vyvrtány tři otvory – pro vstup a výstup mobilní fáze a pro umístění referenční elektrody. Pomocnou elektrodu představuje 6 cm dlouhá kapilára z nerezové oceli sloužící zároveň pro výstup mobilní fáze z kolony. Na spodním dílu je uložen měděný plíšek zajišťující elektrický kontakt a pracovní elektroda. Oddělení pracovní elektrody od horního dílu je zajištěno 0,1 cm silným těsněním z Vitonu[®] (GÜSCHU – těsnicí technika, ČR). Předpokládáme-li 25% stlačení Vitonu[®] při utažení šroubu, pak by objem detekční cely měl být 10 μl.

Pracovní postupy

Používaná mobilní fáze byla připravována smísením 40 objemových dílů 0,01 mol l⁻¹ octanového pufru o pH 5,0, 30 dílů methanolu a 30 dílů acetonitrilu¹¹. Před měřením byla mobilní fáze 10 min odvodušňována ultrazvukem a dále 10 min probublávána heliem. Po každém dni měření byl podle doporučení dodavatele kolony celý systém minimálně 15 min promýván směsí methanolu,

acetonitrilu a deionizované vody v poměru 30:30:40 (v/v/v), čímž došlo k vymytí pufru ze systému.

Při přímém stanovení aminobifenylů v pitné a říční vodě byly modelové vzorky připraveny tak, že do 10 ml odměrné baňky bylo odpipetováno potřebné množství zásobních roztoků 2-AB, 3-AB a 4-AB o koncentraci 1·10⁻⁴ mol l⁻¹ a doplněno na 10 ml pitnou nebo říční vodou. Říční voda byla před přípravou modelového vzorku přefiltrována.

Extrakce tuhou fází byla prováděna na kolonách LiChrolut[®]EN (Merck, SRN, objem 6 ml, 500 mg sorbentu divinylbenzenu a ethylvinylbenzenu) za použití vzduchové vývěvy a dvanáctimístného extrakčního rozvodu. Tato kolonka je výrobcem doporučována pro prekoncentraci aromatických aminů.

Při extrakci 2-AB, 3-AB a 4-AB z pitné a říční vody byla příprava vzorků, aktivace extrakčních kolonek (LiChrolut[®] EN) a dávkování vzorku prováděny dle postupu uvedeného výrobcem pro stanovení anilinu¹³. pH vzorků bylo před extrakcí upraveno na hodnotu 9,0 roztokem 0,2 M-NaOH. Byla provedena aktivace kolony jejím postupným promytím 3 ml ethylacetátu, 3 ml methanolu a 3 ml deionizované vody. Následně bylo na kolonku naneseno 100 ml analyzovaného vzorku a prosáto rychlostí 2 ml min⁻¹. Poté byla kolonka promyta 1 ml destilované vody sloužící k vymytí nežádoucích příměsí a 1 min vysušována vzduchem. Zachycené analyty byly eluovány 10 ml diethyletheru. Eluát byl následně odpařen odfoukáním dusíkem, k odparku byl přidán 1,0 ml mobilní fáze obsahující směs methanolu, acetonitrilu a octanového pufru o koncentraci 0,01 mol l⁻¹ a pH 5,0 v poměru 30:30:40 (v/v/v) a 20 μl takto připraveného roztoku bylo dávkováno do systému HPLC. Výtěžek extrakce byl vždy vyhodnocován jako poměr výšky píku analytu při extračním stanovení I_p^{Ex} k výšce píku I_p^0 získaného přidávkem potřebného objemu standardního roztoku k roztoku po extrakci slepého vzorku. Slepý vzorek byl vždy podrobován stejným extračním postupům jako modelové vzorky říční a pitné vody. Meze detekce (L_D) byly určeny jako koncentrace analytů poskytující signál odpovídající trojnásobku absolutní hodnoty šumu.

Výsledky a diskuse

Přímé stanovení aminobifenylů v pitné a říční vodě

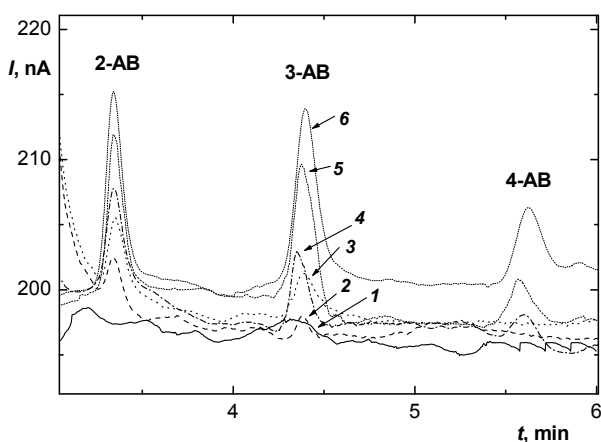
Při přímém stanovením metodou HPLC-ED v pitné vodě byly získány lineární kalibrační závislosti pro 2-AB, 3-AB a 4-AB v koncentračním rozmezí 2·10⁻⁷–1·10⁻⁵ mol l⁻¹. Jejich parametry jsou uvedeny v tabulce I. Chromatogramy směsi získané v koncentračním rozmezí 1·10⁻⁷–1·10⁻⁶ mol l⁻¹ jsou zobrazeny na obr. 1. Dále byla při přímém stanovení aminobifenylů v pitné vodě sledována opakovatelnost odezvy detektoru s BDDFE. Relativní směrodatná odchylka (RSD) odezvy detektoru pro 7 po sobě následujících nástríků 2-AB, 3-AB a 4-AB o koncentraci 1·10⁻⁵ mol l⁻¹ byla menší než 2,9 %. RSD v šesti jednotlivých

Tabulka I

Parametry kalibračních přímků 2-AB, 3-AB a 4-AB vyhodnocené z výšek píků při jejich přímém stanovení v pitné vodě. Měřeno metodou HPLC-ED s BDDFE, $F_m = 1,0 \text{ ml s}^{-1}$, $E_{\text{det}} = +1,2 \text{ V}$, nastříkáváno 20 μl vzorku, mobilní fáze methanol:acetonitril: octanový pufr o koncentraci $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ a pH 5,0 v poměru 30:30:40 (v/v/v)

| Látka | LDR ^a [mol l^{-1}] | Směrnice [$\text{mA mol}^{-1} \text{l}$] | Úsek [nA] | Korelační koeficient | L_D^b [mol l^{-1}] |
|-------|---|---|--------------|-------------------------|------------------------------------|
| 2-AB | $2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}$ | 12,7 | -0,1 | 0,9992 | $2,1 \cdot 10^{-7}$ |
| 3-AB | $2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}$ | 9,0 | 2,1 | 0,9996 | $3,0 \cdot 10^{-7}$ |
| 4-AB | $2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}$ | 4,4 | 0,8 | 0,9988 | $6,2 \cdot 10^{-7}$ |

^a Lineární dynamický rozsah, ^b mez detekce



Obr. 1. Chromatogramy směsi 2-AB, 3-AB a 4-AB při jejich přímém stanovení v pitné vodě; koncentrace analytů: 0 (1), $2 \cdot 10^{-7}$ (2), $4 \cdot 10^{-7}$ (3), $6 \cdot 10^{-7}$ (4), $8 \cdot 10^{-7}$ (5), $1 \cdot 10^{-6}$ (6) mol l^{-1} ; nastříkáváno 20 μl vzorku. Měřeno metodou HPLC-ED s BDDFE, $F_m = 1,0 \text{ ml s}^{-1}$, $E_{\text{det}} = +1,2 \text{ V}$, mobilní fáze methanol:acetonitril:octanový pufr o koncentraci $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ a pH 5,0 v poměru 30:30:40 (v/v/v)

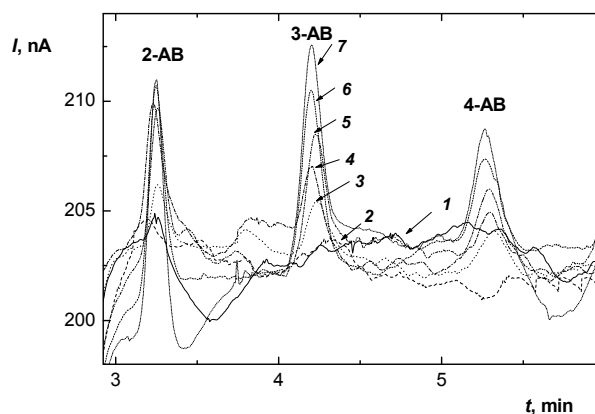
dnech v průběhu dvou měsíců byla 7 % pro proudové pozadí a maximálně 20 % pro odezvu detektoru na studované analyty, což svědčí o dostatečné stálosti odezvy elektrochemického detektoru při jeho dlouhodobém používání.

Při přímém stanovení metodou HPLC-ED v říční vodě byly obdobně jako v pitné vodě získány lineární kalibrační závislosti pro 2-AB a 3-AB v koncentračním rozmezí $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ a pro 4-AB v koncentračním rozmezí $2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. Jejich parametry jsou uvedeny v tab. II. Chromatogramy směsi získané v koncentračním rozmezí $2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ jsou zobrazeny na obr. 2.

Stanovení aminobifenylů v pitné a říční vodě po extrakci tuhrou fází

Ke stanovení 2-AB, 3-AB a 4-AB v pitné a říční vodě s využitím SPE k předběžné separaci a prekoncentraci

bylo nejprve nutné nalézt optimální podmínky, tj. především vhodnou SPE kolonku a eluční činidlo. Na základě doporučení výrobce byla zvolena kolonka LiChrolut® EN obsahující kopolymer ethylvinylbenzenu a divinylbenzenu. Při volbě elučního činidla byla testována směs methanol – acetonitril – aceton (50:50:1), směs acetonitril – $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ fosfátový pufr pH 1,5 (1:1) a samotný diethylether. Nejlépe se osvědčil samotný diethylether, který poskytl nejvyšší výtěžek a který byl zvolen i pro svůj nízký bod varu umožňující snadné odpaření. Při eluci 10,0 ml diethyletheru bylo dosaženo výtěžku 69,0 % pro 2-AB, 71,3 % pro 3-AB a 63,9 % pro 4-AB. Ostatní výše uvedené eluční směsi poskytly výtěžek kolem 30 % pro malé objemy eluentů do 3 ml, které by umožnily dostatečnou prekoncentraci analytů. Opakovatelnost tohoto stanovení pro 10,0 ml diethyletheru byla testována analýzou čtyř modelových vzorků pitné vody obsahující 2-AB a 4-AB ($c = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$). Výsledky jsou shrnuty v tab. III.



Obr. 2. Chromatogramy směsi 2-AB, 3-AB a 4-AB při jejich přímém stanovení v říční vodě; koncentrace analytů: 0 (1), $1 \cdot 10^{-7}$ (2), $2 \cdot 10^{-7}$ (3), $4 \cdot 10^{-7}$ (4), $6 \cdot 10^{-7}$ (5), $8 \cdot 10^{-7}$ (6), $1 \cdot 10^{-6}$ (7) mol l^{-1} ; nastříkáváno 20 μl vzorku. Měřeno metodou HPLC-ED s BDDFE, $F_m = 1,0 \text{ ml s}^{-1}$, $E_{\text{det}} = +1,2 \text{ V}$, mobilní fáze methanol:acetonitril:octanový pufr o koncentraci $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ a pH 5,0 v poměru 30:30:40 (v/v/v)

Tabulka II

Parametry kalibračních přímk 2-AB, 3-AB a 4-AB vyhodnocené z výšek pík při jejich přímém stanovení v říční vodě. Měřeno metodou HPLC-ED s BDDFE, $F_m = 1,0 \text{ ml s}^{-1}$, $E_{\text{det}} = +1,2 \text{ V}$, nastříkáváno 20 μl vzorku, mobilní fáze methanol:acetonitril: octanový pufr o koncentraci $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ a pH 5,0 v poměru 30:30:40 (v/v/v)

| Analyt | LDR ^a [mol l^{-1}] | Směrnice [$\text{mA mol}^{-1} \text{l}$] | Úsek [nA] | Korelační koeficient | L_D ^b [mol l^{-1}] |
|--------|---|---|--------------|-------------------------|---|
| 2-AB | $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}$ | 12,8 | -0,7 | 0,9993 | $2,1 \cdot 10^{-7}$ |
| 3-AB | $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}$ | 9,7 | -0,4 | 0,9996 | $2,8 \cdot 10^{-7}$ |
| 4-AB | $2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}$ | 4,9 | 0,3 | 0,9996 | $5,5 \cdot 10^{-7}$ |

^a Lineární dynamický rozsah, ^b mez detekce

Tabulka III

Výtěžek extrakce tuhou fází 2-AB a 4-AB ($c = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$) ze 100 ml pitné vody vyhodnocovaný jako poměr I_p^{Ex}/I_p^0 , kde I_p^0 je výška píku standardu ($c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) a I_p^{Ex} je výška píku po extrakci. Opakovatelnost extrakce ($n = 4$) je vyjádřena směrodatnou odchylkou s a relativní směrodatnou odchylkou RSD výtěžku. Kolonka LiChrolut[®] EN (500 mg/6 ml), eluováno 10 ml diethyletheru

| Analyt | I_p^0 [nA] | I_p^{Ex} [nA] | I_p^{Ex}/I_p^0 [%] | s [%] | RSD [%] |
|--------|--------------|------------------------|-----------------------------|---------|---------|
| 2-AB | 88,9 | 61,3 | 69,0 | 4,0 | 5,8 |
| 4-AB | 37,5 | 24,0 | 63,9 | 11,6 | 18,1 |

Pro stanovení aminobifenyľů v pitné vodě metodou HPLC-ED s využitím SPE a eluce diethyletherem s jeho následným odpařením byly získány lineární kalibrační závislosti pro 2-AB v koncentračním rozmezí $2,5 \cdot 10^{-9}$ až $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$, pro 3-AB a 4-AB v koncentračním rozmezí $5 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$. Jejich parametry jsou uvedeny v tab. IV.

Při stanovení aminobifenyľů v říční vodě metodou HPLC-ED s využitím SPE byla rovněž použita eluce diethyletherem a jeho následné odpaření. Byly proměřeny kalibrační závislosti 2-AB v koncentračním rozmezí $2,5 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$, 3-AB v koncentračním rozmezí $2,5 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ a 4-AB v rozmezí $5,0 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$. Pro 2-AB nebylo možno reprodukovatelně vyhodnotit nižší koncentrace vzhledem k interferenci odezvy 2-

AB s píky odpovídajícími mrtvému času kolony. Tato interference je výrazně vyšší pro komplikovanější matrici říční vodu než pro vodu pitnou, kde tolik neovlivnila měření nejnižšího koncentračního řádu. Získané závislosti jsou lineární v rozsahu uvedeném spolu s parametry kalibračních přímk v tabulce V. Chromatogramy směsi v koncentračním rozmezí $1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ jsou zobrazeny na obr. 3.

Meze detekce pro stanovení 2-AB a 3-AB v modelových vzorcích pitné vody s využitím SPE (viz tab. IV) leží v koncentračním řádu $10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$, tj. až při stokrát nižších koncentracích, než jsou limity detekce pro přímé stanovení aminobifenyľů v této matrici. Pro říční vodu jsou limity detekce s využitím SPE vyšší než pro pitnou vodu, jelikož se jedná o složitější matrici.

Tabulka IV

Parametry kalibračních závislostí vyhodnocené z výšek pík při stanovení 2-AB, 3-AB a 4-AB v pitné vodě s využitím SPE. Měřeno metodou HPLC-ED s BDDFE, $F_m = 1,0 \text{ ml s}^{-1}$, $E_{\text{det}} = +1,2 \text{ V}$, mobilní fáze methanol:acetonitril:octanový pufr o koncentraci $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ a pH 5,0 v poměru 30:30:40 (v/v/v), kolonka LiChrolut[®] EN (500 mg/6 ml), eluováno 10 ml diethyletheru

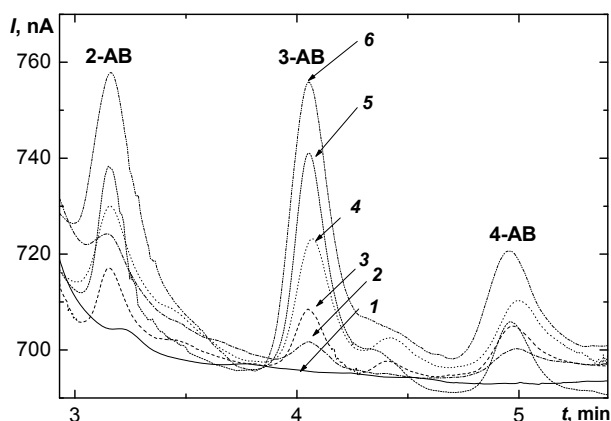
| Analyt | LDR [mol l^{-1}] | Směrnice [$\text{A mol}^{-1} \text{l}$] | Úsek [nA] | Korelační koeficient | L_Q [mol l^{-1}] |
|--------|---------------------------------------|--|--------------|-------------------------|----------------------------------|
| 2-AB | $5,0 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-7}$ | 0,78 | -4,1 | 0,9925 | $3,4 \cdot 10^{-9}$ |
| 3-AB | $7,5 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-7}$ | 0,62 | -5,2 | 0,9851 | $4,4 \cdot 10^{-9}$ |
| 4-AB | $7,5 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-7}$ | 0,25 | -2,1 | 0,9849 | $1,1 \cdot 10^{-8}$ |

Tabulka V

Parametry kalibračních závislostí vyhodnocené z výšek pík při stanovení 2-AB, 3-AB a 4-AB v říční vodě s využitím SPE. Měřeno metodou HPLC-ED s BDDFE, $F_m = 1,0 \text{ ml s}^{-1}$, $E_{\text{det}} = +1,2 \text{ V}$, mobilní fáze methanol:acetonitril:octanový pufr o koncentraci $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ a pH 5,0 v poměru 30:30:40 (v/v/v). Kolonka LiChrolut® EN (500 mg/6 ml), eluováno 10 ml diethyletheru

| Analyt | LDR ^a [mol l ⁻¹] | Směrnice [A mol ⁻¹ l] | Úsek [nA] | Korelační koeficient | L_D ^b [mol l ⁻¹] |
|--------|--|-------------------------------------|--------------|-------------------------|--|
| 2-AB | $2,5 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-7}$ | 0,32 | -1,0 | 0,9869 | $8,4 \cdot 10^{-9}$ |
| 3-AB | $2,5 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-7}$ | 0,20 | 0,2 | 0,9985 | $1,3 \cdot 10^{-8}$ |
| 4-AB | $5,0 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-7}$ | 0,16 | 0,2 | 0,9953 | $1,7 \cdot 10^{-8}$ |

^a Lineární dynamický rozsah, ^b mez detekce



Obr. 3. Chromatogramy směsi 2-AB, 3-AB a 4-AB při jejich stanovení v říční vodě s využitím SPE; koncentrace analytů: 0 (1), $1,0 \cdot 10^{-8}$ (2), $2,5 \cdot 10^{-8}$ (3), $5,0 \cdot 10^{-8}$ (4), $7,5 \cdot 10^{-8}$ (5), $1 \cdot 10^{-7}$ (6) mol l⁻¹. Měřeno metodou HPLC-ED s BDDFE, $F_m = 1,0 \text{ ml s}^{-1}$, $E_{\text{det}} = +1,2 \text{ V}$, mobilní fáze methanol:acetonitril:octanový pufr o koncentraci $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ a pH 5,0 v poměru 30:30:40 (v/v/v), kolonka LiChrolut® EN (500 mg/6 ml), eluováno 10 ml diethyletheru

Závěr

V této práci bylo HPLC ve spojení s ampérometrickým detektorem s BDDFE použito pro analýzu aminobifenylů v modelových vzorcích pitné a říční vody. Nejprve byla ověřena možnost přímého stanovení 2-AB, 3-AB a 4-AB v pitné a říční vodě metodou HPLC-ED. Kalibrační závislosti 2-AB, 3-AB a 4-AB v pitné vodě byly změřeny v koncentračním řádu $2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, v říční vodě v koncentračním řádu $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ pro 2-AB a 3-AB a $2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ pro 4-AB. Dosažené meze detekce jsou srovnatelné s hodnotami dosaženými v destilované vodě jako ideální matici a leží v koncentračním řádu $10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$.

Dále bylo navrženo stanovení využívající předběžnou separaci a prekoncentraci extrakcí tuhou fází na kolonkách LiChrolut® EN. Jako nejvhodnější eluční činidlo byl zvolen diethylether. Kalibrační závislosti v pitné vodě jsou pro 2-AB lineární v rozmezí $5 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$, pro 3-AB a 4-AB v rozmezí $7,5 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$. Kalibrační závislosti v říční vodě byly změřeny pro 2-AB v rozmezí $2,5 \cdot 10^{-8}$ až $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$, pro 3-AB v rozmezí $2,5 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ a pro 4-AB v rozmezí $5 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$.

Ze získaných výsledků vyplývá, že popsané metody HPLC-ED jsou za daných podmínek vhodné pro stanovení 2-AB, 3-AB a 4-AB ve vzorcích pitné a říční vody a testovaný ampérometrický detektor s borem dopovanou diamantovou filmovou elektrodou poskytuje stabilní odezvu pro studované analyty.

Tato práce byla finančně podporována Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy (projekt MSM0021620857, LC 06035 a RP 14/63) a Grantovou agenturou České republiky (projekt GA ČR 203/07/P261).

LITERATURA

1. Sigma-Aldrich s.r.o.: *Material safety data sheets*. Sigma-Aldrich, Praha 2006. <http://www.sigmaaldrich.com>, staženo 9. října 2009.
2. O'Neill I. K., Fishbein L.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 26, 229 (1986).
3. Moreira J. C., Berek J.: *Quim. Nova* 18, 362 (1995).
4. Štulík K., Pacáková V.: *Elektroanalytická měření v proudících kapalinách*. SNTL, Praha 1989.
5. Pecková K., Mocko V., Opekar F., Swain G. M., Zima J., Berek J.: *Chem. Listy* 100, 124 (2006).
6. Pecková K., Musilová J., Berek J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 39, 148 (2009).
7. Pecková K., Jandová K., Maixnerová L., Swain G. M., Berek J.: *Electroanalysis* 21, 316 (2009).
8. Cizek K., Berek J., Fischer J., Pecková K., Zima J.: *Electroanalysis* 19, 1295 (2007).

9. Barek J., Jandova K., Peckova K., Zima J.: *Talanta* 74, 421 (2007).
10. Opekar F., Jelínek I., Rychlovský P., Plzák Z.: *Základní analytická chemie pro studenty, pro něž analytická chemie není hlavním studijním oborem*. Karolinum, Praha 2002.
11. Jandová K.: *Diplomová práce*. Univerzita Karlova, Praha 2007.
12. Jolley S., Koppang M., Jackson T., Swain G. M.: *Anal. Chem.* 69, 4099 (1997).
13. Merck s.r.o.: *ChromBook 06/07, Chromatography at Merck – Experience Drives Innovation*. Merck, Darmstadt 2006. <http://chrombook.merck.de>, staženo 21. října 2009.

L. Maixnerová^a, K. Pecková^b, J. Barek^b, and H. Klímová^a (^a Charles University, Faculty of Science, Department of Teaching and Didactics of Chemistry, ^b Charles University, Faculty of Science, Department of Analytical Chemistry, UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, Prague): **HPLC Determination of Aminobiphenyls in Drinking and River Water Using Electrochemical Detection with Boron-Doped Diamond Film Electrode**

Optimum conditions are described for the HPLC determination of submicromolar and nanomolar concentrations of 2-, 3-, and 4-aminobiphenyls in deionized water, drinking water and river water. The limits of the detection with a boron-doped diamond film electrode are ca. 10^{-7} mol l⁻¹. Using solid phase extraction with diethyl ether as eluent, the limits decrease to 10^{-8} – 10^{-9} mol l⁻¹.