

WSPÓŁCZESNE METODY STOSOWANE W ANALIZIE CHEMICZNEJ

I rok II stopień Chemia, semestr letni

Ćwiczenie: Wykorzystanie elektrody diamentowej domieszkowanej borem do badania wybranych związków biologicznie aktywnych

Jako elektrody pracujące wykorzystuje się coraz częściej elektrodę diamentową domieszkowaną borem (BDD), która w ostatnich latach cieszy się dużym zainteresowaniem ze względu na swoje właściwości. Przede wszystkim wykazuje wysoki stosunek sygnału do szumu, co zwiększa czułość i precyzję oznaczeń. Jest niewrażliwa na tlen obecny w badanym roztworze, dlatego nie jest konieczne jego odtlenianie, co skraca czas analizy. Jest odporna na zużycie i korozję w środowiskach silnie kwasowych i zasadowych. Elektroda BDD wykazuje także szeroki zakres potencjałów, a także niski prąd tła. Elektrody BDD są obecnie wykorzystywane między innymi do oznaczania substancji biologicznie aktywnych, jonów oraz związków nieorganicznych. Stosowane są także jako amperometryczne biosensory oraz jako elektrochemiczne detektory w procesach uzdatniania wody. Elektrody te wykorzystywane są bezpośrednio do oznaczeń w złożonych matrycach np. lekach, płynach ustrojowych, żywności lub w wodzie.

Celem ćwiczenia jest badanie właściwości elektrochemicznych elektrody BDD oraz jej wykorzystanie do analizy wybranych substancji biologicznie aktywnych.

Aparatura i układ pomiarowy

Uniwersalny przyrząd elektrochemiczny AUTOLAB 128N, firmy Metrohm-Autolab, wyposażony w program NOVA 1.10. do rejestracji i analizy danych. Układ pomiarowy składa się z 3 elektrod: pracującej - elektrody diamentowej domieszkowanej borem (w ilości 0.1% - to jest 1000 ppm) BDD (0,07 cm²); odniesienia - nasyconej elektrody kalomelowej (SCE) i pomocniczej - elektrody platynowej.

Odczynniki:

Roztwory badanych związków biologicznie aktywnych oraz roztwór Fe(CN)₆⁴⁻/ Fe(CN)₆³⁻ o stężeniu 1·10⁻³ mol/L przygotować poprzez rozpuszczenie odpowiednich odważek w 0.1 mol/L KCl.

Elektrolity podstawowe: 0,1 mol KCl, bufor Brittona-Robinsona o pH=2 i pH=5.

1. Chlorowodorek tiorydazyny c=1·10⁻² mol/L, M= 370,57 g/mol
2. Chlorowodorek trazodonu c=1·10⁻² mol/L, M=408,32 g/mol

Część eksperymentalna

Warunki pomiarowe	Dla krzywych tła	Dla krzywych z analitem	Zakresy potencjałów do badania szybkości polaryzacji
Zakres potencjałów	od -0,45 V do 1,25 V	od -0,45 V do 1,25 V	od 0,3 V do 0,7 V $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ od 0,3 V do 0,7 V dla tiorydazyny od 0,4 V do 1,0 V dla trazodonu
Szybkość polaryzacji	50 mV/s	50 mV/s	10-500 mV/s
Liczba cykli	10	3	3

Doświadczenie 1

Badanie właściwości elektrody diamentowej domieszkowanej borem (BDD) na przykładzie układu $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

- 20 ml roztworu elektrolitu podstawowego (0,1 mol/L KCl) umieścić w naczynku pomiarowym. Następnie podłączyć trójelektrodowy zestaw pomiarowy. Wykonać krzywą CV tła w następujących warunkach pomiarowych.
- Do naczynka pomiarowego dodać roztwór $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ w 0,1 mol/L KCl o stężeniu $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l (dodać 0,5 ml) i wykonać krzywą CV w podanych warunkach pomiarowych przy różnych szybkościach polaryzacji: 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500 mV/s.

Doświadczenie 2

Porównanie właściwości elektrody BDD oraz innych materiałów elektrodowych – elektrody z węgla szklanego, elektrody platynowej i elektrody złotej

- Do naczynka elektrolitycznego dodać 20 ml roztworu elektrolitu podstawowego (0,1 mol/L KCl) oraz umieścić w nim 3 elektrody. Jako elektrodę pracującą użyć elektrodę z węgla szklanego (GC). Zarejestrować krzywą woltamperometryczną elektrolitu (krzywą tła). Przed każdym pomiarem dla elektrod odtleniać roztwór badany strumieniem argonu w czasie 10 min.
- Do naczynka elektrolitycznego dodać 20 ml roztworu $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ w 0,1 mol/L KCl o stężeniu $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L i ponownie zarejestrować cykliczną krzywą woltamperometryczną.
- Następnie powtórzyć badania stosując jako elektrodę pracującą elektrody: platynową oraz złotą.

Porównać zakres potencjałów pracy różnych elektrod pracujących (BDD, GC, Pt, Au). Określić wpływ odtleniania roztworu na wartości rejestrowanych prądów.

Doświadczenie 3

Badanie procesu elektrotleniania wybranych substancji biologicznie aktywnych na elektrodzie BDD - chlorowodorków tiorydazyny i trazodonu.

- a) Do naczynka elektrolitycznego dodać 20 ml odpowiedniego roztworu elektrolitu podstawowego- buforu Brittona-Robinsona o pH=2 oraz umieścić w nim elektrodę BDD oraz elektrody odniesienia i pomocniczą. Zarejestrować metodą CV cykliczną krzywą tła.
- b) Następnie do roztworu elektrolitu dodać 0.5 ml $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L roztworu chlorowodorku tiorydazyny (stężenie końcowe w naczynku $2.44 \cdot 10^{-4}$ mol/L) i ponownie zarejestrować cykliczną krzywą woltamperometryczną.
- c) W roztworze elektrolitu podstawowego o pH=2 zarejestrować cykliczne krzywe utleniania chlorowodorku tiorydazyny przy różnych szybkościach polaryzacji: 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500 [mV/s].
- d) Do roztworu elektrolitu o pH dodać 0.5 ml $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L roztworu chlorowodorku tiorydazyny (stężenie końcowe w naczynku $2.44 \cdot 10^{-4}$ mol/L) $2.44 \cdot 10^{-4}$ mol/L (0.5 ml) roztworu chlorowodorku trazodonu i ponownie zarejestrować cykliczną krzywą woltamperometryczną.
- e) W roztworze elektrolitu podstawowego o Brittona-Robinsona o pH=5 zarejestrować cykliczne krzywe utleniania chlorowodorku trazodonu przy różnych szybkościach polaryzacji: 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500 [mV/s].

Scharakteryzować otrzymane krzywe utleniania chlorowodorków tiorydazyny i trazodonu. Dokonać analizy krzywych uzyskanych przy różnych wartościach szybkości polaryzacji. Wykonać wykres zależności prądu pikowego utleniania od pierwiastka z szybkości polaryzacji, a także krzywą zależności logarytmu prądu pikowego utleniania od logarytmu z szybkości polaryzacji dla badanych związków. Określić charakter rejestrowanych prądów w badanych warunkach.

Wymagania

1. Elektroda BDD - budowa, rodzaje domieszkowania, właściwości, metody otrzymywania, zakończenie tlenowe i wodorowe, sposoby kondycjonowania, rodzaje modyfikacji.
2. Porównanie elektrody BDD z innymi materiałami elektrodowymi stosowanymi w doświadczeniach.
3. Zastosowanie elektrody BDD do badań substancji biologicznie aktywnych.

Literatura:

1. Materiały z wykładu.
2. B. C. Lourencao, R. F. Brocenschi, R. A. Medeiros, O. Fatibello-Filho, R. C. Rocha-Filho., Analytical application of electrochemically pretreated boron-doped diamond electrodes, Chem. Electro. Chem. 16 (2020) 1291-1311.
3. C.P. Sousa, F.W.P. Ribeiro, T. M.B.F. Oliveira, G. R. Salazar-Banda, P.de Lima-Neto, S. Morais, A.N. Correia, Electroanalysis of pharmaceuticals on boron-doped diamond electrodes: a review, Chem. Electro. Chem., 6 (2019) 1-30.

4. Y. Einaga, Y. Diamond electrodes for electrochemical analysis. *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 1807–1816.