

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭТИЛНИТРИТА

В.А. Попова, А.А. Кривошеина, Е.И. Короткова

Валентина Александровна Попова*, Анна Александровна Кривошеина, Елена Ивановна Короткова
Инженерная школа природных ресурсов, Отделение химической инженерии, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, просп. Ленина, 30, Томск, Российская Федерация, 634034
E-mail: vap25@tpu.ru*, kukoleva-anya@mail.ru

В работе была исследована и описана возможность вольтамперометрического определения этилнитрита на графитовом электроде, модифицированном углеродными чернилами. Изучены физико-химические характеристики процесса окисления анализируемого вещества. Была получена нелинейная зависимость интенсивности тока окисления от скорости развертки потенциала. Это указывает на отсутствие адсорбции на поверхности электрода. Зависимость тока пика от $v^{1/2}$ и зависимость потенциала пика электроокисления этилнитрита от $\log(v^{1/2})$ носят линейный характер, что указывает на необратимость процесса. Методом вольтамперометрии изучено электрохимическое поведение этилнитрита на графитовом модифицированном углеродными чернилами электроде. Показано влияние различных факторов на анодный сигнал алкилнитрита: pH, времени и потенциала накопления, скорости развертки потенциала. Окисление C_2H_5ONO сильно зависит от pH фонового электролита, и при смещении pH в нейтральную и щелочную среду интенсивность тока уменьшается, поскольку количество протонов не является достаточным для окисления нитрита. Максимальный ток электроокисления этилнитрита был получен в кислой среде. В качестве фонового электролита использовали универсальный буферный раствор Бриттона-Робинсона с pH 4,02. Подобраны потенциал и время накопления, а также скорость развертки потенциалов: $E_{нак}$ 0,4 В; $t_{нак}$ 4 с, $v = 100$ мВ·с⁻¹. Линейная зависимость интенсивности тока окисления этилнитрита от концентрации наблюдалась при потенциале 1 В, в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹. Предел обнаружения был рассчитан по 3S критерию и составил $3,8 \cdot 10^{-7}$ моль·л⁻¹. Таким образом, разработан простой и экспрессный способ определения этилнитрита с высокой чувствительностью.

Ключевые слова: вольтамперометрия, этилнитрит, углеродные чернила, оксид азота

VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF ETHYL NITRITE

V.A. Popova, A.A. Krivosheina, E.I. Korotkova

Valentina A. Popova*, Anna A. Krivosheina, Elena I. Korotkova
Engineering School of Natural Resources, Department of Chemical Engineering, National Research Tomsk Polytechnic University, Lenina ave., 30, Tomsk, 634034, Russia
E-mail: vap25@tpu.ru*, kukoleva-anya@mail.ru

The possibility of voltammetric determination of ethyl nitrite on a graphite electrode modified with carbon ink was investigated and described in this study. The physicochemical characteristics of the oxidation process of the compound were studied. A nonlinear dependence of the oxidation current of C_2H_5ONO on the scan rate was obtained. This indicates the absence of adsorption on the surface of the electrode. The dependence of the peak current on $v^{1/2}$ and the dependence of the potential of the ethylnitrite oxidation peak on $\log(v^{1/2})$ are linear, indicating that the process is irreversible. The electrochemical behavior of ethyl nitrite on a graphite electrode modified with carbon ink, using voltammetry, has been studied. The effect of various factors on the anode signal of alkyl nitrite was shown: pH, time and potential of accumulation, potential scan rate. Oxidation of C_2H_5ONO strongly depends on the pH of the background electrolyte and when the pH is shifted to a neutral and alkaline medium, the current decreases as the number of protons is not sufficient to oxidize nitrite. The maximum current for the electro-oxidation of ethyl nitrite was obtained in an

acidic environment. A universal Britton-Robinson buffer solution with pH 4.02 was used as a background electrolyte. The working conditions for the determination of ethyl nitrite in model media were selected: pH 4.02; E_{acc} 0.4 V; t_{acc} 4.0 s; $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. The linear regression equation of ethyl nitrite was obtained at a potential of 1 V, in the range of concentrations of $1\text{-}10\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. The detection limit was $3.8\cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Thus, a simple and rapid method for the determination of ethyl nitrite with high sensitivity has been developed.

Key words: voltammetry, ethyl nitrite, carbon ink, nitric oxide

Для цитирования:

Попова В.А., Кривошеина А.А., Короткова Е.И. Вольтамперометрическое определение этилнитрита. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 12. С. 9–12

For citation:

Popova V.A., Krivosheina A.A., Korotkova E.I. Voltammetric determination of ethyl nitrite. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 12. P. 9–12

ВВЕДЕНИЕ

Этилнитрит ($\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$) находится в центре внимания недавних доклинических и клинических исследований, в которых было предложено его использование в качестве гемодинамического регулятора при лапароскопических процедурах [1] и для облегчения легочной гипертензии и гипоксии у новорожденных [2].

Легкие алкилнитриты, в том числе и этилнитрит, окисляют гемоглобин до метгемоглобина, который в сочетании с цианидом образует нетоксичный цианидметгемоглобин, т.е. являются противоядием при отравлении цианидом. Этилнитрит обладает сосудорасширяющим действием благодаря тому, что в результате химической реакции происходит гомолитический разрыв связи с образованием оксида азота (II). При прямом вдыхании концентрированного этилнитрита происходит расслабление гладкой мускулатуры, окружающей кровеносные сосуды, в результате чего резко снижается давление, сосуды наполняются большим количеством крови, в итоге ускоряется работа сердца.

Данных по количественному определению $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ – О-нитрозотиола, нитрита органического происхождения, который содержит комплексную форму NO, и может являться донором оксида азота, в литературе нет. В связи с исследованиями последних лет, связанными с открытием биологической роли оксида азота, возникает необходимость в создании чувствительных методик его определения в биологических объектах [3-7]. В данной работе были подобраны условия для вольтамперометрического определения этилнитрита.

Обычно при определении неорганических нитритов используют спектрофотометрический [8, 9], хроматографический [10, 11] и электрохимические

методы, такие как вольтамперометрия [12-14] и полярография [15-17].

Цель данной работы – разработка вольтамперометрического способа определения этилнитрита на графитовом электроде, модифицированном углеродными чернилами в модельной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на вольтамперометрическом анализаторе ТА-2 (г. Томск, Россия). Трехэлектродная ячейка была оснащена рабочим графитовым электродом, модифицированным углеродными чернилами (ГМЭ), и в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода – хлорид-серебряные электроды.

Рабочий электрод подвергали модификации углеродными чернилами по методике [18]. Эффективность модификации оценивали на стандартной окислительно-восстановительно паре $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Рабочие растворы $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ готовили из стандартного раствора этилнитрита (15% в этаноле, Aldrich) и хранили в темноте.

Для исследования влияния pH при определении $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ готовили буферный раствор Бриттона-Робинсона (БР) со следующими значениями pH: 2,11; 3,19; 4,02; 4,93; 5,82; 6,86; 8,0; 9,18.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для разработки методики определения нитритов в модельном растворе на графитовом электроде, модифицированном углеродными чернилами, необходимо предварительное исследование электрохимического поведения органического нитрита и изучение влияния различных факторов на аналитический сигнал данного вещества.

С целью оценки электрохимических свойств этилнитрита регистрировали циклические вольтамперограммы на ГМЭ (рис. 1).

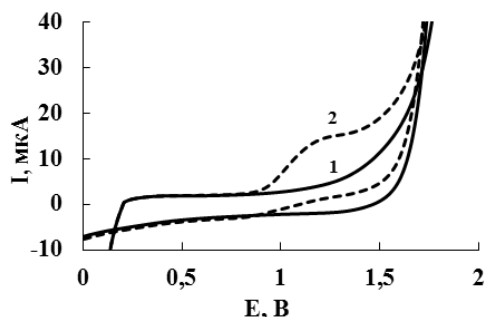


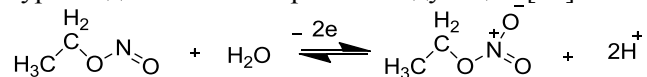
Рис. 1. Циклические вольтамперограммы C_2H_5ONO на ГМЭ в фосфатном буфере (рН 6,86), $\nu=90$ мВ·с⁻¹ (1 – фоновая линия, 2 – концентрация C_2H_5ONO 0,75 ммоль·л⁻¹)

Fig. 1. Cyclic voltammograms of C_2H_5ONO on GME in phosphate buffer solution (pH 6.86), containing 0.75 mmol·L⁻¹ C_2H_5ONO (2), background curve (1), $\nu=90$ mV·s⁻¹

На вольтамперограмме, снятой в области потенциалов от 0,4 до 1,6 В (рис. 1), наблюдался один пик в анодной области, соответствующий окислению этилнитрита при потенциале $E = +1,1$ В, при этом нет ярко выраженного катодного пика вещества. Поэтому для подбора оптимальных условий электрохимического определения этилнитрита была выбрана анодная область развертки потенциалов.

Для оценки обратимости электроокисления C_2H_5ONO на ГМЭ были построены зависимости тока (I) от $\nu^{1/2}$ и потенциала пика от $\log(\nu^{1/2})$ в диапазоне скоростей развертки от 10 до 200 мВ·с⁻¹ (рис. 2). Линейная зависимость тока пика от $\nu^{1/2}$ характерна для обратимых и необратимых процессов (рис. 2а). Кроме того, на необратимость указывает линейная зависимость потенциала пика электроокисления этилнитрита от $\log(\nu^{1/2})$ со смещением потенциала в положительную область (рис. 2б).

Таким образом, окисление этилнитрита носит, вероятно, необратимый характер. Предполагаемый механизм окисления этилнитрита на поверхности МГЭ в водных средах на основании литературных данных по нитритам следующий [19]:



Подбор рабочих условий определения этилнитрита

В ходе эксперимента было установлено, что анодный сигнал C_2H_5ONO сильно зависит от рН фонового электролита. С увеличением рН фонового электролита от 2 до 4,02 происходит увеличение тока пика окисления этилнитрита, который достигает максимального значения при рН 4,02. При смещении рН в нейтральную и щелочную среду интенсивность тока уменьшается, поскольку количество протонов не является достаточным для окисления нитрита [20] при значениях рН более 4,02.

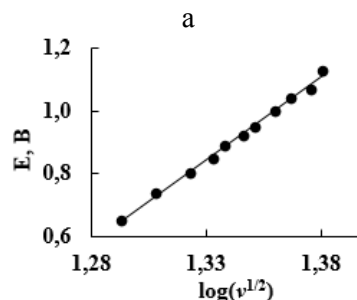
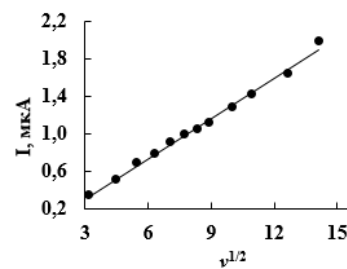


Рис. 2. Зависимости силы тока электроокисления C_2H_5ONO от скорости $\nu^{1/2}$ (а) и потенциала электроокисления от $\log(\nu^{1/2})$ (б) $C(C_2H_5ONO)=0,7$ ммоль·л⁻¹

Fig. 2. The dependence of electrochemical oxidation current of C_2H_5ONO on $\nu^{1/2}$ (a); dependence of electrochemical oxidation potential of C_2H_5ONO on $\log(\nu^{1/2})$ (б). $C C_2H_5ONO$ 0.75 mmol·L⁻¹

В сильнощелочной среде при рН > 8,0 сигнала окисления этилнитрита на электродах не наблюдалось. Так как максимальный ток электроокисления этилнитрита был получен в кислой среде, то в дальнейших исследованиях использовали фоновый электролит – универсальный буферный раствор БР с рН 4,02.

При подборе потенциала накопления исследовали область значений от -1 до 1 В. Экспериментальным путем было установлено значение 0,4 В. При смещении потенциала накопления в более положительную область величина регистрируемого тока практически не изменялась. Для определения времени накопления исследовали область значений от 1 до 60 с. Ток электроокисления этилнитрита растет в течение первых 4 с. Поскольку величина тока электроокисления этилнитрита при увеличении времени накопления в диапазоне от 4 до 60 с практически не изменялась, выбор остановили на времени накопления 4 с.

Влияние скорости развертки потенциала на сигнал электроокисления этилнитрита изучали в диапазоне от 10 мВ·с⁻¹ до 200 мВ·с⁻¹ в буфере БР с рН 4,02 при потенциале накопления 0,4 В и времени накопления 4 с (рис. 3).

Ток окисления этилнитрита растет с увеличением скорости развертки потенциала. Нелинейность данной зависимости указывает на отсутствие адсорбции на поверхности электрода [21]. Для дальнейших сравнительных исследований была выбрана скорость развертки 100 мВ·с⁻¹.

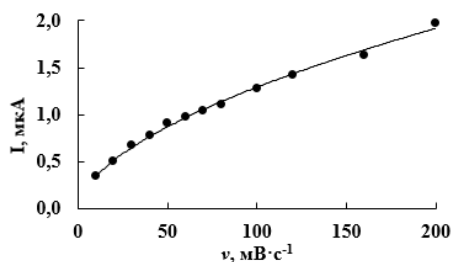


Рис. 3. Зависимость интенсивности тока окисления C_2H_5ONO от скорости развёртки потенциала в буферном растворе БР (рН 4,02) на МГЭ при $E_{нак}=0,4$ В. $C(C_2H_5ONO) = 0,7$ ммоль·л⁻¹
 Fig. 3. The dependence of electrochemical oxidation current of C_2H_5ONO on ν in BR buffer solution (pH 4.02).
 $C(C_2H_5ONO) = 0.7$ mmol·L⁻¹

Были подобраны следующие рабочие условия вольтамперометрического определения C_2H_5ONO на ГМЭ: фоновый электролит – универсальный буферный раствор БР с рН 4,02, $\nu = 100$ мВ·с⁻¹, $E_{нак} 0,4$ В, $t_{нак} 4$ с. Вольтамперограммы снимали в режиме первой производной постоянно-токовой анодной вольтамперометрии. Градуировочная зависимость описывается уравнением $I(\mu A) = 0,0786x - 0,0537$, $r = 0,9959$ и носит прямолинейный характер в диапазоне концентраций $(1-10) \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹. Предел обнаружения $(3,8 \cdot 10^{-7}$ моль·л⁻¹) рассчитали по 3S-критерию.

Таким образом, была исследована и описана возможность вольтамперометрического определения этилнитрита на графитовом электроде, модифицированном углеродными чернилами. Предложен простой и экспрессный способ определения этилнитрита с высокой чувствительностью.

Исследование выполнено при поддержке Государственной программы Российской Федерации «Наука» № 4.5752.2017.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Ali N.A., Eubanks W.S., Stamler J.S., Gow A.J., Lago-Deenadayalan S.A., Villegas L., El-Moalem H.E., Reynolds J.D. A method to attenuate pneumoperitoneum-induced reductions in splanchnic blood flow. *Ann. Surg.* 2005. V. 241. N 2. P. 256-261. DOI: 10.1097/01.sla.0000153034.54128.5e.
2. Moya M.P., Gow A.J., Califf R.M., Goldberg R.N., Stamler J.S. Inhaled ethyl nitrite gas for persistent pulmonary hypertension of the newborn. *Lancet.* 2002. V. 360. N 9327. P. 141-143. DOI: 10.1016/S0140-6736(02)09385-6.
3. Bruch-Gerharz D., Ruzicka T., Kolb-Bachofen V. Nitric oxide in human skin: current status and future prospects. *J. Invest. Dermatol.* 1998. V. 110. N 1. P. 1-7. DOI: 10.1046/j.1523-1747.1998.00084.x.
4. Pitsikas N. The role of nitric oxide donors in schizophrenia: Basic studies and clinical applications. *Eur. J. Pharm.* 2015. V. 766. P. 106-113. DOI: 10.1016/j.ejphar.2015.09.045.
5. Boultsadakis A., Georgiadou G., Pitsikas N. Effects of the nitric oxide synthase inhibitor L-NAME on different memory components as assessed in the object recognition task in the rat. *Behav. Brain Res.* 2010. V. 207. N 1. P. 208-214. DOI: 10.1016/j.bbr.2009.10.007.
6. Dias C., Lourenço C.F., Ferreira E., Barbosa R.M., Laranjinha J., Ledo A. Age-dependent changes in the glutamate-nitric oxide pathway in the hippocampus of the triple transgenic model of Alzheimer's disease: implications for neurometabolic regulation. *Neurobiol. Aging.* 2016. V. 46. P. 84-95. DOI: 10.1016/j.neurobiolaging.2016.06.012.

7. Kudo S., Nagasaki Y. A novel nitric oxide-based anticancer therapeutics by macrophage-targeted poly(l-arginine)-based nanoparticles. *J. Controll. Release.* 2015. V. 217. P. 256-262. DOI: 10.1016/j.jconrel.2015.09.019.
8. Aydın A., Ercan O., Tascioglu S. A novel method for the spectrophotometric determination of nitrite in water. *Talanta.* 2005. V. 66. N 5. P. 1181-1186. DOI: 10.1016/j.talanta.2005.01.024.
9. Shariati-Rad M., Irandoust M., Mohammadi S. Spectrophotometric determination of nitrite in soil and water using cefixime and central composite design. *Spectrochim. Acta Pt. A: Molec. Biomolec. Spectrosc.* 2015. V. 149. P. 190-195. DOI: 10.1016/j.saa.2015.04.083.
10. Akyuz M., Sevket A. Determination of low level nitrite and nitrate in biological, food and environmental samples by gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography with fluorescence detection. *Talanta.* 2009. V. 79. N 3. P. 900-904. DOI: 10.1016/j.talanta.2009.05.016.
11. Zuo Y., Wang C., Van T. Simultaneous determination of nitrite and nitrate in dew, rain, snow and lake water samples by ion-pair high-performance liquid chromatography. *Talanta.* 2006. V. 70. N 2. P. 281-285. DOI: 10.1016/j.talanta.2006.02.034.
12. Shariar S.M., Hinoue T. Simultaneous voltammetric determination of nitrate and nitrite ions using a copper electrode pretreated by dissolution/redeposition. *Analyt. Sci.* 2010. V. 26. N 11. P. 1173-1179. DOI: 10.2116/analsci.26.1173.
13. Kozub B.R., Rees N.V., Compton R.G. Electrochemical determination of nitrite at a bare glassy carbon electrode; why chemically modify electrodes? *Sensors and actuators.* 2010. V. 143. N 2. P. 539-546. DOI: 10.1016/j.snb.2009.09.065.
14. Pournaghi-Azar M.H., Dastangoo H. Electrocatalytic oxidation of nitrite at an aluminum electrode modified by a chemically deposited palladium pentacyanonitrosylferrate film. *J. Electroanal. Chem.* 2004. V. 567. N 2. P. 211-218. DOI: 10.1016/j.jelechem.2003.12.027.
15. Sharma P., Sharma R. Sequential trace determination of nitrate and nitrite in natural waters by differential pulse polarography. *Intern. J. Anal. Chem.* 2002. V. 82. N 1. P. 7-12. DOI: 10.1080/030677310290024049.
16. Holak W., Specchio J. Determination of nitrite and nitrate by differential pulse polarography with simultaneous nitrogen purging. *Anal. Chem.* 1992. V. 64. N 11. P. 1313-1318. DOI: 10.1021/ac00035a021.
17. Yilmaz U.T., Somer G. Determination of trace nitrite by direct and indirect methods using differential pulse polarography and application. *J. Electroanal. Chem.* 2008. V. 624. N 1-2. P. 59-63. DOI: 10.1016/j.jelechem.2008.07.025.
18. Липских О.И. Совместное определение синтетических красителей тартразина и понсо 4R в пищевых продуктах. Тез. докл. XVIII междунар.-практ. конф. студ. и молод. уч. «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск: Изд-во ТПУ. 2017. С. 214-215. Lipskikh O.I. Joint determination of the synthetic dyes of tartrazine and ponso 4R in food products. Abstracts of reports. XVIII int. scientific-practical conf. Stud. and Young Scientists "Chemistry and chemical technology in the XXI century." Tomsk: TPU. 2017. P. 214-215 (in Russian).
19. Broder T.L., Silvester D.S., Aldous L., Hardacre C., Compton R.G. Electrochemical oxidation of nitrite and the oxidation and reduction of no2 in the room temperature ionic Liquid [C2mim][NTf2]. *J. Phys. Chem.* 2007. V. 111. N 27. P. 7778-7785. DOI: 10.1021/jp0728104.
20. Koyun O., Sahin Y. Voltammetric determination of nitrite with gold nanoparticles/poly(methylene blue)-modified pencil graphite electrode: application in food and water samples. *Ionics.* 2018. V. 24. N 10. P. 3187-3197. DOI: 10.1007/s11581-017-2429-7.
21. Bamford C.H., Compton R.G. Electrode kinetics: Principles and methodology. Elsevier Science. 1986. V. 26. 449 p.

Поступила в редакцию (Received) 10.04.2019
 Принята к опубликованию (Accepted) 05.11.2019