

**Univerzita Karlova v Praze**  
**Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Chemie  
Studijní obor: Chemie v přírodních vědách



**Jan, Maška**

Polarografické a voltametrické stanovení Fomesafenu  
Polarographic and Voltammetric Determination of Fomesafen

Bakalářská práce

Vedoucí závěrečné práce/Školitel: prof. RNDr. Jiří Barek, CSc.

Praha, 2011

**Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval/a samostatně a že jsem uvedl/a všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 03.06.2011

Podpis

Předmětová hesla : herbicidy  
voltametrie  
polarografie  
rtuťové elektrody  
pevné elektrody  
amalgamové elektrody

Klíčová slova fomesafen  
diferenční pulsní polarografie  
diferenční pulsní voltametrie  
kapající rtuťová elektroda  
visící rtuťová kapková elektroda  
rtuťovým meniskem modifikovaná stříbrná amalgamová elektroda

Rád bych poděkoval svému školiteli Prof. RNDr. Jiřímu Barkovi CSc., Mgr. Vítu Novotnému, RNDr. Vlastimilu Vyskočilovi, PhD. a všem členům Katedry analytické chemie PřF UK v Praze za odborné vedení, všestrannou pomoc a cenné rady.

Též děkuji svým rodičům a přátelům za podporu, pochopení a hlavně trpělivost.

## Obsah

Seznam použitých symbolů a zkratk	7
1. Úvod	9
1.1. Cíl práce	9
1.2. Studovaná látka	9
1.2.1. Struktura a fyzikálně chemické vlastnosti	9
1.2.2. Toxicita	10
1.2.3. Použití	11
1.2.4. Metody stanovení	12
1.3. Měřicí techniky a elektrody	13
1.3.1. Polarografie a voltametrie	13
1.3.2. Meniskem modifikovaná stříbrná elektroda	14
2. Experimentální část	14
2.1. Reagencie	14
2.2. Aparatura	15
2.2.1. Použité pracovní elektrody	15
2.2.1.1. Klasická kapající rtuťová elektroda	15
2.2.1.2. Visící rtuťová kapková elektroda	16
2.2.1.3. Meniskem modifikovaná stříbrná amalgamová elektroda	16
2.3. Pracovní postupy	17
2.4. Stálost zásobního roztoku studované látky	17
3. Polarografické a voltametrické stanovení Fomesafenu	19
3.1. Diferenční pulsní voltametrie Fomesafenu na rtuťovém meniskem modifikované stříbrné pevné amalgamové elektrodě	19
3.1.1. Vliv pH	19
3.1.2. Koncentrační závislosti	23
3.2. Diferenční pulsní voltametrie Fomesafenu na visící rtuťové kapkové elektrodě	24

3.2.1. Vliv pH.....	24
3.2.2. Koncentrační závislosti .....	27
3.3. Diferenční pulsní polarografie Fomesafenu na kapající rtuťové elektrodě.....	28
3.3.1. Vliv pH.....	28
3.3.2. Koncentrační závislosti .....	31
4. Spektrofotometrické stanovení Fomesafenu .....	32
4.1. Spektrofotometrické stanovení Fomesafenu pomocí DAD UV-VIS spektrometru.....	32
4.1.1. Koncentrační závislosti .....	33
5. Diskuse .....	35
6. Závěr.....	36
7. Literatura .....	37

## Seznam použitých symbolů a zkratk

$A$	absorbance
$A_p$	absorbance píku
$A_{293}$	absorbance při vlnové délce 293 nm
AdSV	adsorpční rozpouštěcí voltametrie (Adsorptive Stripping Voltammetry)
AgSAE	stříbrná pevná amalgamová elektroda (Silver Solid Amalgam Electrode)
ASV	anodická rozpouštěcí voltametrie (Anodic Stripping Voltammetry)
BR pufr	Brittonův – Robinsonův pufr
$c$	molární koncentrace
CFR	sbírka federálních nařízení (Code of Federal Regulations)
DAD	detektor s diodovým polem (Diode Array Detector)
DC polarografie	Polarografie se stejnosměrným proudem (Direct Current Polarography)
DME	klasická kapající rtuťová elektroda (Dropping Mercury Electrode)
DPP	diferenční pulsní polarografie (Differential Pulse Polarography)
DPV	diferenční pulsní voltametrie (Differential Pulse Voltammetry)
$E$	potenciál
$E_p$	potenciál píku
EPA	Agentura ochrany životního prostředí (Environmental Protection Agency)
FIA	průtoková injekční analýza (Flowing Injection Analysis)
FM	Fomesafen
GC	plynová chromatografie (Gas Chromatography)
HMDE	visící kapková elektroda (Hanging Mercury Drop Electrode)
HPLC	vysokoučinná kapalinová chromatografie (High Performance Liquid Chromatography)
$I$	elektrický proud
$I_p$	proud píku
$K_{ow}$	dělicí koeficient oktanol/voda
$\lambda$	vlnová délka
$\lambda_{max}$	vlnová délka absorpčního maxima
LC <sub>50</sub>	střední smrtná koncentrace
LDPH	herbicid uvolňující peroxid v závislosti na světle (Light Dependent Peroxidizing Herbicide)

$L_Q$	mez stanovitelnosti
m-AgSAE	rtuťovým meniskem modifikovaná stříbrná pevná amalgamová elektroda (Mercury Meniscus Modified Silver Solid Amalgam Electrode)
MeOH	metanol
MF-AgSAE	rtuťovým filmem modifikovaná stříbrná pevná amalgamová elektroda (Mercury Film Modified Silver Solid Amalgam Electrode)
N	pořadové číslo měření
NPD	selektivní detektor pro látky které ve své struktuře obsahují atom dusíku, nebo fosforu.
NPP	normální pulsní polarografie (Normal Pulse Polarography)
NPV	normální pulsní voltametrie (Normal Pulse Voltammetry)
p-AgSAE	leštěná stříbrná pevná amalgamová elektroda (Polished Silver Solid Amalgam Electrode)
pH	záporný dekadický logaritmus aktivity oxoniových iontů
$Q^*$	koeficient rakovintvorného potenciálu
$S_k$	povrch kapky
SIA	sekvenční injekční analýza (Sequential Injection Analysis)
UV-VIS	ultrafialová - viditelná (Ultra Violet - Visible)
$\sigma$	směrodatná odchylka

## 1. Úvod

### 1.1. Cíl práce

Cílem práce je stanovení Fomesafenu (FM) na základě jeho katodické redukce na rtuťovým meniskem modifikované stříbrné pevné amalgamové elektrodě (m-AgSAE), visící rtuťové kapkové elektrodě (HMDE) a klasické kapající rtuťové elektrodě (DME) pomocí diferenční pulsní voltametrie (DPV) a diferenční pulsní polarografie (DPP). Především pak nalezení optimálních podmínek pro toto stanovení (vhodné pH prostředí) a dosažení co nejnižší meze stanovitelnosti.

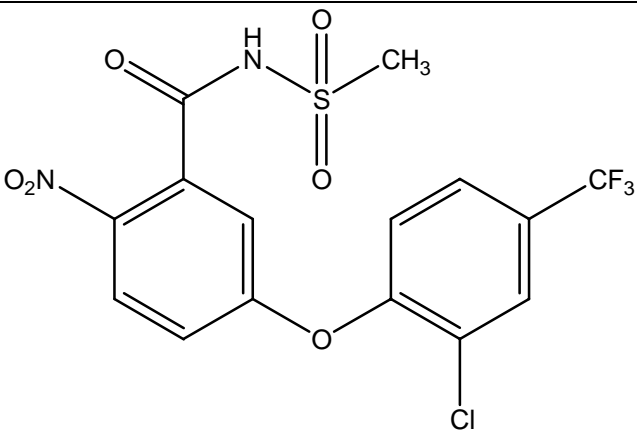
### 1.2. Studovaná látka

#### 1.2.1. Struktura a fyzikálně chemické vlastnosti

Práce se zabývá studiem látky známé pod komerčním názvem Fomesafen. Jedná se o bílou krystalickou látku. Důležité informace a fyzikálně-chemické údaje o FM jsou uvedeny v Tab. 1 a Tab. 2<sup>1-4</sup>.

Tab. 1

Nomenklatura Fomesafenu.

Název	Fomesafen
Molekulární vzorec	$C_{15}H_{10}ClF_3N_2O_6S$
Molekulová hmotnost	438,77
IUPAC	5-(2-chloro-a,a,a-trifluoro-p-tolyloxy)-N-methylsulfonyl-2-nitrobenzenamide
CAS	5-[2-chloro-4-(trifluoromethyl)phenoxy]-N-(methylsulfonyl)-2-nitrobenzenamide
CAS kód	72178-0
Chemická struktura	

Tab. 2

Fyzikálně chemické vlastnosti Fomesafenu.

Rozpustnost	Aceton	300 g·dm <sup>-3</sup>
	Cyklohexan	150 g·dm <sup>-3</sup>
	Methanol	25 g·dm <sup>-3</sup>
	Hexan	0,5 g·dm <sup>-3</sup>
	Xylen	1,9 g·dm <sup>-3</sup>
Tlak par	7,5·10 <sup>-7</sup> mm Hg při 50 °C	
Disociační konstanta (H <sub>2</sub> O)	2,7 při 20 °C	
Oktanól/voda dělicí koeficient	log K <sub>ow</sub> = 2,9 při pH 1	
Bod tání	220-221 °C	
Hustota	1,28 g·cm <sup>-3</sup>	

### 1.2.2. Toxicita

Z hlediska toxikologie je FM především klasifikován jako možný lidský karcinogen skupiny C<sup>5</sup> podle EPA klasifikace karcinogeních látek. Kvantitativně lze vyjádřit rakovinotvorný potenciál FM pomocí koeficientu Q\*<sup>6</sup>, který odhaduje pravděpodobnost vzniku nádoru způsobenou chronickou konzumací malých množství FM v potravě. Pro FM odpovídá Q\* hodnotě 1,9·10<sup>-1</sup> (mg/kg/den)<sup>-1</sup><sup>7</sup>. Klasifikace je založena na několika studiích provedených na potkanech, během nichž byl zjištěn po podání různých dávek FM vzrůst adenomasy a karcinomasy. Při klasifikaci FM jako karcinogení látky přispěla jeho podobnost s jinými difenylethery u nichž byla karcinogenicita prokázána<sup>7</sup>.

FM též působí inhibičně vůči růstu různých rostlin. Z tohoto důvodu byl a někdy stále je používán jako aktivní složka herbicidů<sup>8</sup>. FM patří mezi fototoxické pesticidy takzvané LDPHs (Light Dependent Peroxidizing Herbicides), způsobující inhibici enzymu protoporphyrinogen oxidázy (Protox) při biosyntéze hemu a chlorofylu. Inhibice enzymu protox LDPH látkou v rostlinách má za následek rychlou akumulaci protoporphyrinu IX a fototoxického prekursoru hemu a chlorofylu. Za přítomnosti světla protoporphyrin IX velice účinně generuje radikály kyslíku, které v rostlinách způsobují peroxidaci tukových membrán, což vede k rychlému nabobtnání a následnému zničení membrány<sup>9</sup>.

FM byl stanovován v životním prostředí <sup>10, 11</sup> a byla vypracována řada toxikologických studií, v rámci nichž byla zjištěna jeho toxicita vůči některým živočišným druhům. Toxický vliv FM vyjádřený pomocí LC<sub>50</sub> na některé vybrané živočišné druhy je shrnut v Tab.3 <sup>10</sup>.

Tab. 3

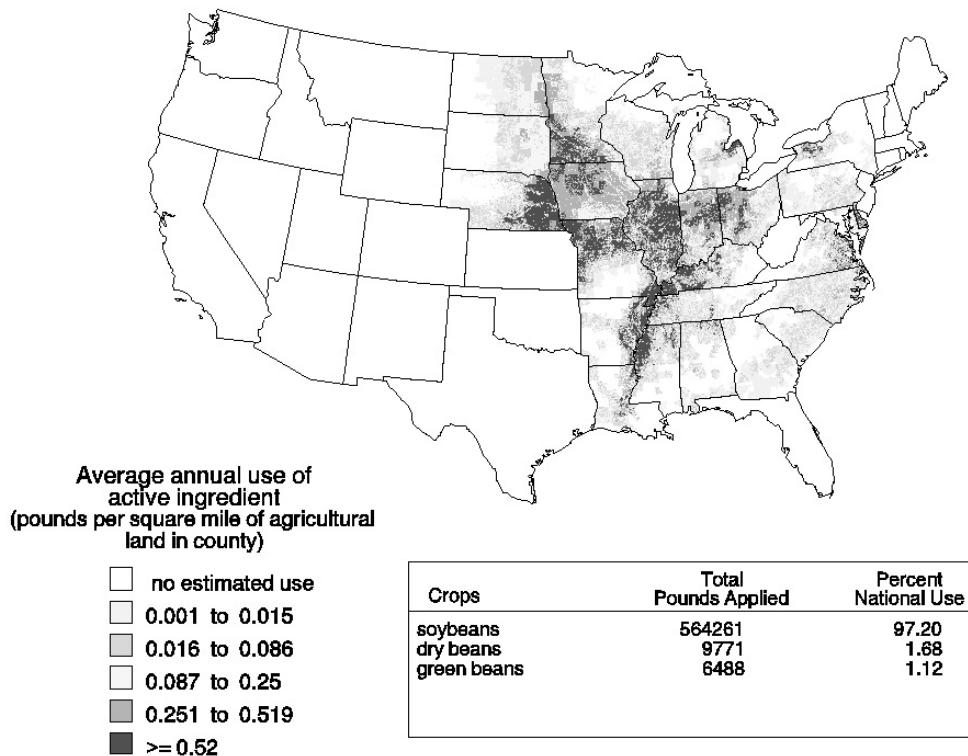
Toxicita FM vůči vybraným živočišným druhům.

<b>živočišný druh</b>	<b>LC<sub>50</sub> (ppm)</b>
kachna divoká	5000
laboratorní potkan	1858
laboratorní myš	766
Morče	607

### 1.2.3. Použití

FM byl prvně syntetizován společností Zeneca roku 1977 a průmyslově vyráběn Syngentou. Je též znám pod průmyslovými jmény : Flexstar, Reflex, Tornado, Typhoon, Twister <sup>12</sup>. Jeho použití jako aktivní složky herbicidů bylo Evropskou komisí 23. července 2003 zakázáno ve všech zemích EU s výjimkou Francie, Itálie a Velké Británie kde jej lze použít v herbicidech určených k ošetření sojových, fazolových a hráškových polí <sup>12</sup>. Ve Spojených státech amerických je použití FM regulováno vyhláškou CFR (Code of Federal Regulations) podle níž lze použít FM a jeho sodnou sůl na ošetření polí sóji do přípustné koncentrace 0,05 ppm <sup>12</sup>. Od roku 2004 lze dle CFR použít pouze sodnou sůl FM <sup>12</sup>. Mapa znázorňující oblasti použití FM v rámci herbicidů v USA k roku 2002 je uvedena na obr. 1 <sup>13</sup>.

**FOMESAFEN - herbicide**  
2002 estimated annual agricultural use



Obr. 1

Rozsah použití FM jako aktivní složky herbicidů v USA k roku 2002 <sup>13</sup>.

#### 1.2.4. Metody stanovení

Užívanou analytickou metodou pro stanovení FM vhodnou pro použití v rostlinné matrici představuje dle studie EPA <sup>1</sup> HPLC s UV detekcí (HPLC/UV), označovaná jako GMA-RM-001/86. Tato metoda je též organizací EPA validována, Společnost Syngenta předložila novou metodu k užívání za účelem stanovení stopového množství FM obsaženého v sojových produktech, jedná se o plynovou chromatografii s NP detektorem (GC/NPD), vedenou pod označením TMR 0836B <sup>1</sup>. Výhodou GC/NPD oproti HPLC/UV je nižší mez stanovitelnosti, přičemž proces extrakce je obdobný a rozdíl spočívá především v methylovaní FM, která GC detekci umožňuje. Metoda je vhodná též k použití pro analýzu kultur fazole obecné. Syngenta též navrhla obdobnou metodu GC/NPD kódového označení TMR0800B za účelem stanovení stopového množství FM ve výrobcích z bavlny. Metody pro stanovení FM v masných produktech nebyla agenturou vyžadována.

Při použití těchto metod byl zjištěn obsah residuí sodné soli FM v různých rostlinných produktech. Obsah FM v semenech bavlny byl 0,025 ppm, v destilátu bavlny 0,02 ppm, kulturách fazole obecné (*Phaseolus vulgaris*) 0,02 – 0,025 ppm a 0,02 - 0,026 ppm, v semenech sóji 0,02 ppm a v zrnech sóji 0,029 ppm<sup>1</sup>.

Pro stanovení FM je též hojně užívána metoda HPLC v kombinaci s hmotnostní detekcí. FM byl například stanovován spolu s jinými kyselými pesticidy ve zbytcích zemědělských produktů kapalinovou chromatografií s hmotnostní detekcí (TOF). Dosažený LOD pro FM ve vzorcích potravy byl 0,5 ng·g<sup>-1</sup><sup>14</sup>. Dalším příkladem může být sledování FM v rámci studie stanovení pesticidů a jejich transformačních produktů ve vodě pomocí HPLC s MS detekcí v tandemovém uspořádání<sup>15</sup> či stanovení FM v rámci studie zabývající se stanovením zbytků různých herbicidů pomocí HPLC s MS detekcí v tandemovém uspořádání po různých způsobech jejich extrakce z různých druhů půd<sup>16</sup>. Proměřovaný koncentrační rozsah pomocí MS u všech herbicidů v této studii byl 1-200 ng·g<sup>-1</sup>. Nejnižší meze stanovitelnosti se pohybovaly mezi 0,13 and 0,36 ng·g<sup>-1</sup><sup>16</sup>.

### 1.3. Měřicí techniky a elektrody

#### 1.3.1. Polarografie a voltametrie

Počátek polarografie se váže k článku Elektrolysa se rtuťovou kapkovou elektrodou Jaroslava Heyrovského, který vyšel v Chemických listech roku 1922<sup>17</sup>. Polarografie patřila v čtyřicátých a padesátých letech k nejcitlivějším analytickým metodám a byla běžně používanou metodou k stanovení anorganických i organických látek v koncentračním rozmezí 10<sup>-3</sup> až 10<sup>-5</sup> mol·dm<sup>-3</sup>. Začátkem šedesátých let její význam mírně upadl, když se na scéně objevily nově vznikající spektrometrické a chromatografické techniky. Nicméně v této době vznikly práce Osteryounga, Parryho v USA<sup>18</sup> a Bayera v Anglii<sup>19</sup>, které měly za následek obnovení zájmu o tyto analytické metody. Pomocí moderních polarografických a voltametrických metod (normální a diferenční pulsní polarografie a voltametrie – NPP a DPP, resp. NPV a DPV) lze stanovit anorganické i organické látky až do koncentrací 10<sup>-7</sup> mol·dm<sup>-3</sup>. S pomocí techniky předběžného nahromadění stanovované látky na povrchu pracovní elektrody (anodická rozpouštěcí voltametrie – ASV či adsorpční rozpouštěcí voltametrie-AdSV) lze stanovit analyt i o koncentracích 10<sup>-10</sup> až 10<sup>-12</sup> mol·dm<sup>-3</sup>. Postupem času byla klasická kapající rtuťová elektroda (DME) nahrazována visící kapkovou elektrodou (HMDE)

a DC polarografie jejími novějšími variantami, zejména anodickou rozpouštěcí voltametrií (ASV) <sup>20</sup> a adsorpční rozpouštěcí voltametrií (AdSV) <sup>21</sup>.

### **1.3.2. Meniskem modifikovaná stříbrná elektroda**

Vzhledem k legislativě Evropské Unie omezující práci a nakládání se rtuť <sup>22-24</sup> vznikla potřeba vyvinout jiná netoxická elektroanalytická čidla, což byla příčina vzniku nových druhů kapalných, pevných a pastových elektrod z netradičních materiálů. Na ústavu fyzikální chemie AV ČR vznikla stříbrná pevná amalgamová elektroda (AgSAE) <sup>25</sup>, jejíž povrch je možno vyleštit, či modifikovat meniskem rtuťového amalgamu. AgSAE se blíží svými fyzickými vlastnostmi stříbrné elektrodě, ale elektrochemickými vlastnostmi, především potenciálovým oknem je srovnatelná s HMDE <sup>25</sup>. Nevýhoda AgSAE oproti HMDE elektrodě spočívá v tom, že její povrch se periodicky neobnovuje a při opakovaných měřeních, obdobně jako u jiných pevných elektrod, dochází k poklesu signálu vlivem pasivace povrchu elektrody. Tento nedostatek lze řešit takzvanou elektrochemickou předúpravou elektrody. Tato technika sestává z amalgamace, elektrochemické aktivace a regenerace. Výhodou AgSAE jsou nízké pořizovací náklady, jednoduchá konstrukce a mechanická stabilita umožňující její použití jako součást elektrochemického detektoru v kombinaci s průtokovými metodami (HPLC, FIA, SIA apod.). Existují tři základní povrchové modifikace elektrody: 1) rtuťovým meniskem modifikovaná (m-AgSAE), 2) leštěná (p-AgSAE) - neobsahující kapalnou rtuť a 3) filmová (MF-AgSAE) - modifikovaná elektrolyticky vyloučeným rtuťovým filmem. V práci byla použita rtuťovým meniskem modifikovaná stříbrná pevná amalgamová elektroda (m-AgSAE).

## **2. Experimentální část**

### **2.1. Reagencie**

Zásobní roztok FM o koncentraci  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  byl připraven rozpuštěním 0,0438 g čisté látky (99%, Aldrich) ve 100 ml methanolu (99,9 %, Merck). Roztoky o nižších koncentracích byly připravovány přesným ředěním zásobního roztoku methanolem. Všechny roztoky byly uchovávány ve tmě za laboratorní teploty.

Další použité chemikálie: kyselina boritá, kyselina octová, kyselina fosforečná, hydroxid sodný, chlorid draselný, disodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové byly všechny čistoty p.a. (Lachema Brno, ČR).

Brittonovy-Robinsonovy tlumivé roztoky <sup>26</sup> 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 Ltd., UK) s kombinovanou skleněnou elektrodou.

Pro přípravu vodných roztoků byla používána deionizovaná voda získaná z Milli-Q plus systému (Millipore, USA).

## **2.2. Aparatura**

Při všech stanoveních byla použita sestava Eco-Tribo Polarograf se softwarem PolarPro verze 5.1 (obojí Eco-Trend Plus, Praha). Software pracoval v operačním systému Windows XP.

Jednotlivá měření byla prováděna v tříelektrodovém zapojení, kde byla jako pracovní elektroda použita m-AgSAE, HMDE nebo DME (podrobnější informace k jednotlivým pracovním elektrodám jsou uvedeny níže v podkapitole 2.2.1.), jako referentní elektroda byla použita elektroda argentschloridová ( $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  KCl) a jako pomocná elektroda byl použit platinový plíšek.

Spektrofotometrická měření byla prováděna na přístroji DAD UV-VIS spektrofotometr (Agilent, USA) v křemenných kyvetách o měrné tloušťce 1 cm (spektrofotometrické stanovení FM) a 0,1 cm (testování stálosti zásobního roztoku).

### **2.2.1. Použité pracovní elektrody**

#### **2.2.1.1. Klasická kapající rtuťová elektroda**

DME byla použita jako pracovní elektroda u metody DPP. U DME byla použita rychlost polarizace  $4 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , řízená doba kapky (realizovaná elektronicky řízeným mechanickým kladívkem klepajícím do kapiláry s protékající rtuťí a odklepávajícím kapku) byla 1 s a zvolená výška sloupce rtuti v rezervoáru 49 cm. Doba kapky při zvolené výšce rtuťového rezervoáru se obvykle stanovuje při vloženém nulovém potenciálu na DME vůči 1M argentschloridové elektrodě v prostředí 0,1 M KCl. Kapilára se ponoří do roztoku a změří se doba za kterou odkape 10 kapek rtuti. Doba kapky pak odpovídá průměrné době jedné

z deseti kapek. Průtoková rychlost rtuti (m) se stanoví tak, že při zvolené výšce rezervoáru se ústí kapiláry ponoří do nádobky se známým množstvím rtuti. Po uplynutí 300 s je kapilára vyjmuta, nádobka zvážena a z rozdílu hmotností vypočtena váha rtuti prošlé kapilárou za 1 s.

Tab. 4

Konstanty použité klasické rtuťové kapkové elektrody.

$h$ [cm]	25	36	49	64	81
$t_k$ [s]	5,13	3,36	2,48	1,97	1,60
$m$ [mg·s <sup>-1</sup> ]	2,46	2,77	3,96	5,14	6,34

### 2.2.1.2. Visící rtuťová kapková elektroda

HMDE (Eco-Trend Plus, Praha, ČR) byla použita jako pracovní elektroda při DPV stanovení FM. Bylo pracováno s miniaturní HMDE typu UM $\mu$ E<sup>27</sup>. Použitá rychlost polarizace byla 20 mV·s<sup>-1</sup>. Na elektrodu byly vkládány pulsy o šířce 80 ms a modulační amplitudě -50 mV.

Povrch kapky ( $S_k$ ) HMDE se měří při vloženém nulovém potenciálu v tříelektrodovém systému v prostředí 0,1 M KCl. Do roztoku se nechá odkapat 10 kapek rtuti z kapiláry, následně se roztok slije, rtuť se 3x promyje vodou, 3x methanolem, vysuší se proudem dusíku a poté se zváží v předem připravené a zvážené suché kádince. Ze zjištěné hmotnosti rtuti se vypočte povrch kapky, uvažuje se kulovitý tvar kapky. Použitá tabelovaná hodnota hustoty rtuti se vztahuje k teplotě 25°C<sup>28</sup>. Takto určený povrch kapky byl 5,08·10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>.

### 2.2.1.3. Meniskem modifikovaná stříbrná amalgamová elektroda

m-AgSAE (Eco-Trend Plus, Praha) byla použita jako pracovní elektroda při DPV stanovení FM. Pro m-AgSAE byla použita rychlost nárůstu potenciálu 20 mV·s<sup>-1</sup>, modulační amplituda -50 mV a šířka pulsu 100 ms se vzorkováním proudu během posledních 20 ms pulsu.

V rámci měření byly prováděny s elektrodou tři operace, kterými byl čištěn a obnovován povrch elektrody: 1) Amalgamace: Ponořením elektrody do kapalné rtuti asi na 15 s a mírným zamícháním/potřepáním se obnovil celý rtuťový meniskus. Amalgamace byla prováděna vždy na začátku pracovního dne. 2) Elektrochemická aktivace: Aktivace byla prováděna v roztoku  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  KCl, který byl probubláván dusíkem při vloženém potenciálu  $-2,2 \text{ V}$  po dobu 300 s. Aktivace byla prováděna po amalgamací, při poklesu signálu elektrody či při přerušení práce na dobu delší než jednu hodinu. 3) Regenerace: Skokové střídání kladnějšího konstantního potenciálu  $E_{\text{in}} = -80 \text{ mV}$  a zápornějšího konstantního potenciálu  $E_{\text{fin}} = -1100 \text{ mV}$  v intervalech 0,05 s po dobu 30 s. Elektrochemická regenerace končila vždy při zápornějším potenciálu.

### 2.3. Pracovní postupy

Při voltametrických měřeních bylo do 10 ml odměrné baňky odpipetováno příslušné množství roztoku studované látky, přidán methanol do celkového objemu 5 ml a následně byl roztok doplněn BR pufrem o příslušném pH po rysku. Takto připravený roztok byl po promíchání převeden do polarografické nádoby a zbaven kyslíku pětiminutovým probubláváním dusíkem. Poté byl proveden záznam voltametrické křivky. Mezi sérií záznamů křivek či při změně měřeného roztoku byl roztok probubláván po dobu 300 s. Všechny křivky byly měřeny třikrát po sobě a poté statisticky vyhodnoceny. Všechna měření byla prováděna za laboratorní teploty.

Mez stanovitelnosti byla počítána podle vzorce  $L_Q = 10 \sigma/S$ , kde  $\sigma$  je směrodatná odchylka série 10-ti následných stanovení FM o nejnižší vyhodnotitelné koncentraci a  $S$  je směrnice kalibrační závislosti v nejnižším koncentračním rozmezí<sup>29</sup>. Všechny statistické výpočty byly provedeny pomocí programu MS Office Excel.

### 2.4. Stálost zásobního roztoku studované látky

Stálost zásobního roztoku FM v methanolu byla sledována spektrofotometricky v křemenných kyvetách o měrné tloušťce 0,1 cm. Referentní kyveta byla naplněna methanolem. Po změření spektra látky byla měřena absorbance zásobního roztoku při vlnové délce  $\lambda = 293 \text{ nm}$ , odpovídající absorpčnímu maximu FM. Absorbance byla měřena ihned a poté v určitých časových intervalech po přípravě zásobního roztoku, byla sledována odchylka

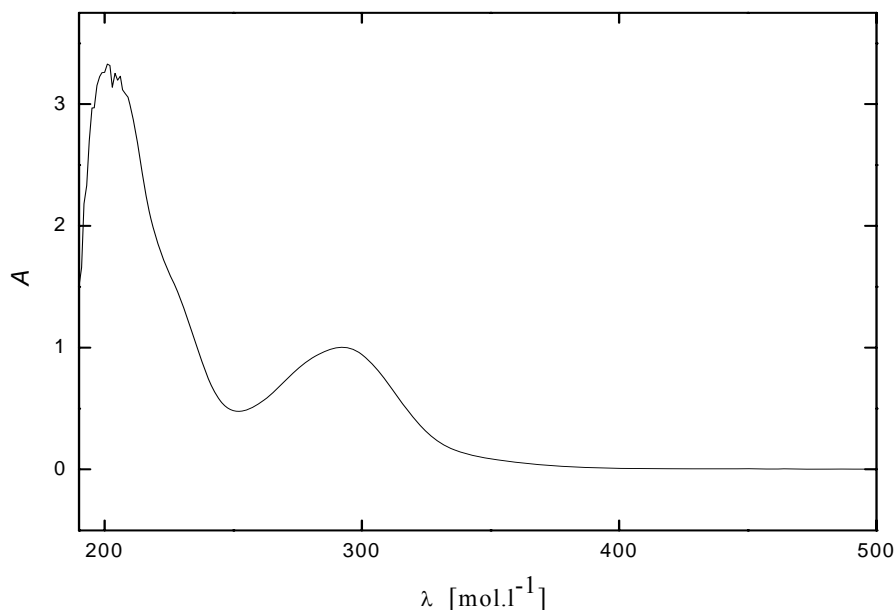
(resp. pokles) absorbance roztoku následných měření od prvního měření, Výsledky měření stálosti zásobního roztoku jsou shrnuty v Tab.5.

Z výsledků vyplývá, že po dobu 31 dnů nedošlo ke statisticky významnému poklesu absorbance studované látky. Z toho bylo usouzeno, že zásobní roztok FM je za daných podmínek dostatečně stálý. Na Obr.2 je uvedeno absorpční spektrum studované látky.

Tab. 5

Spektrofotometrické studium stálosti zásobního roztoku FM o koncentraci  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  v methanolu. Hodnoty absorbance byly změřeny při vlnové délce  $\lambda = 293 \text{ nm}$ . Hodnoty absorbance v procentech jsou vztaženy k hodnotě absorbance čerstvě připraveného roztoku (sloupec 1), která byla považována za 100 %.

Dny	1	2	8	10	31
$A_{293} [\%]$	100	103	102	102	99
$A_{293}$	0,958	0,971	0,986	0,982	0,948



Obr. 2

Absorpční spektrum roztoku FM ( $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) v methanolu. Měřeno proti čistému methanolu v křemenných kyvetách o měrné tloušťce 1 mm.

### 3. Polarografické a voltametrické stanovení Fomesafenu

#### 3.1. Diferenční pulsní voltametrie Fomesafenu na rtuťovém meniskem modifikované stříbrné pevné amalgamové elektrodě

##### 3.1.1. Vliv pH

Nejprve byl proměřen vliv pH na DP voltamogramy FM ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) na m-AgSAE v prostředí BR pufr o pH 2-12 : MeOH (1:1). Fomesafen poskytoval v celém rozsahu pH jeden pík. Příslušné voltamogramy jsou uvedeny na Obr. 3. Potenciál píku se s rostoucím pH posunuje k zápornějším hodnotám od pH 2 do pH 6, od pH 7 do pH 12 se potenciál mění již jen nepatrně. Výška píku v závislosti na pH v zásadě roste od pH 2 do pH 8, kde dosahuje maxima, od pH 8 a výše pak klesá. Získané závislosti potenciálu píku ( $E_p$ ) a výšky píku ( $I_p$ ) na pH jsou znázorněny na Obr. 4 a Obr. 5, respektive v Tab. 6.

Metodou lineární regrese byla zpracována závislost potenciálu píku látky na pH a byly obdrženy následující vztahy:

1) Pro pH 2-6:

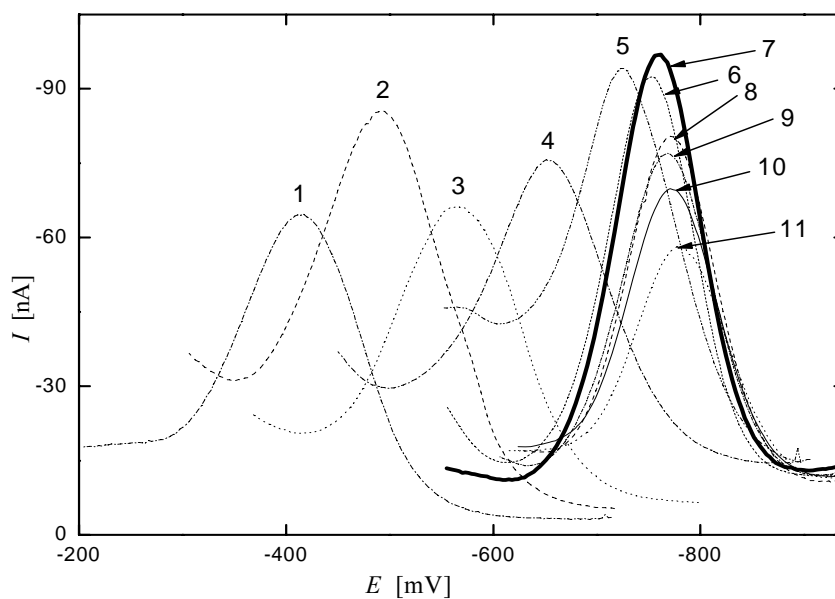
$$E_p \text{ [mV]} = -81,83 \text{ pH} - 235,60 \quad (R^2 = 0,9984)$$

2) Pro pH 7-12:

$$E_p \text{ [mV]} = -5,04 \text{ pH} - 720 \quad (R^2 = 0,9312)$$

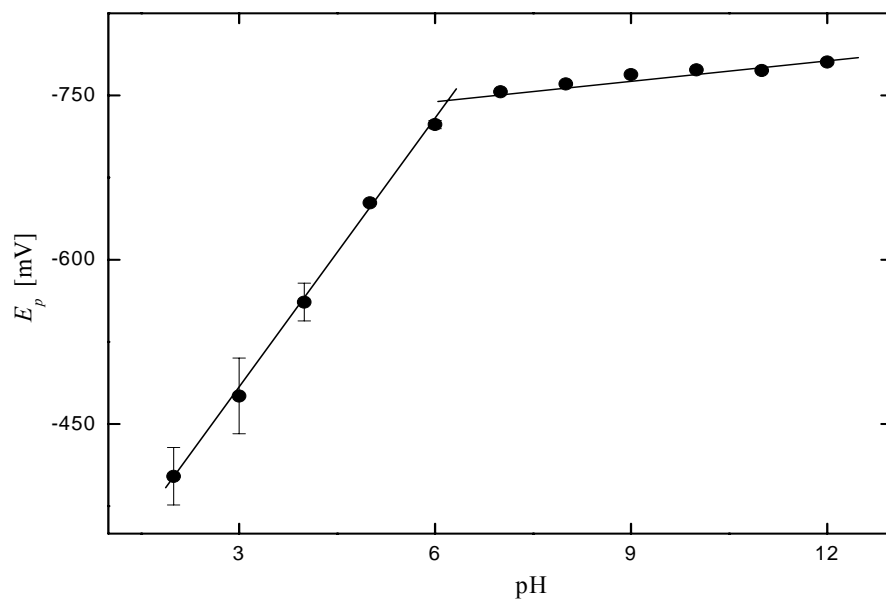
Nejvyšší a nejlépe analyticky využitelný signál byl obdržen při pH 8, které bylo zvoleno jako optimální prostředí.

Za daných podmínek byla vypracována studie pasivace povrchu elektrody při opakovaném stanovení FM ( $c = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ;  $N = 9$ ). Statistické vyhodnocení studie je uvedeno v Tab 7, vývoj výšky píku opakovaného stanovení je možné vidět na Obr. 6. Bylo zjištěno, že při opakovaném měření nedochází ke statisticky významnému poklesu signálu.



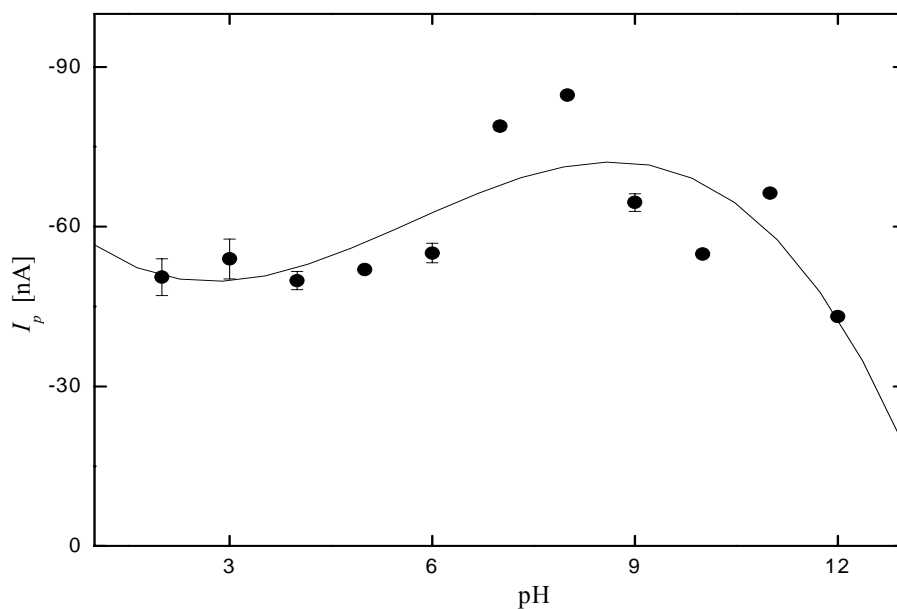
Obr. 3

DP voltamogramy FM ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) na m-AgSAE v prostředí BR pufr : methanol (1:1), pH BR pufru : 2 (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4), 6 (5), 7 (6), 8 (7), 9 (8), 10 (9), 11 (10) a 12 (11).



Obr. 4

Závislost potenciálu DPV píku  $E_p$  FM ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) na pH BR pufru. Měřeno v prostředí BR pufr : MeOH (1:1) metodou DPV na m-AgSAE.



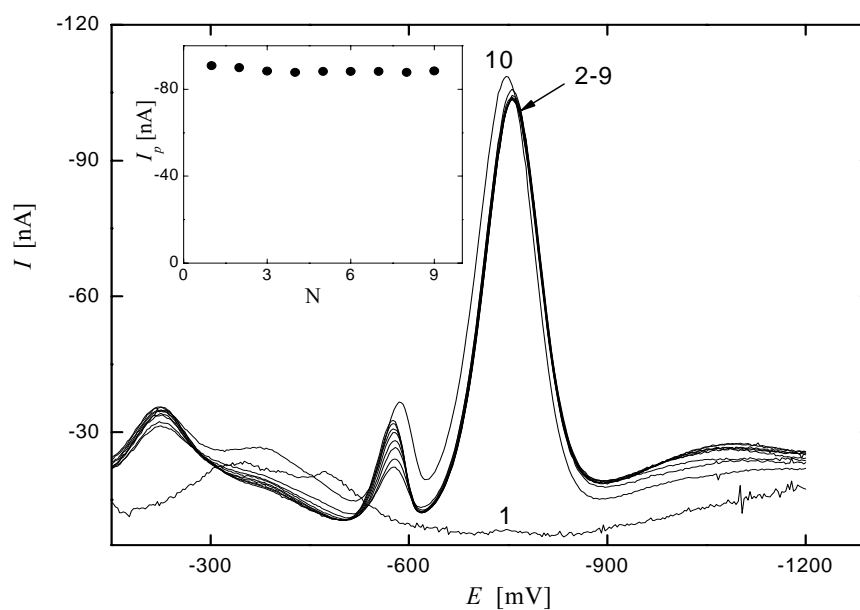
Obr. 5

Závislost proudu DPV píku  $I_p$  FM ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) na pH BR pufru. Měřeno v prostředí BR pufr : MeOH (1:1) metodou DPV na m-AgSAE.

Tab. 6

Parametry závislosti potenciálu píku FM na pH, měřeno pomocí DPV na m-AgSAE.

rozsah pH	směrnice [mV]	úsek [mV]	R <sup>2</sup>
pH 2-6	-81,83	-235,60	0,9984
pH 7-12	-5,04	-720,30	0,9312



Obr. 6

DP voltamogramy FM ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) na m-AgSAE v prostředí BR pufr pH 8 : MeOH (1:1). Počet měření ( $N = 9$ ): základní elektrolyt (1),  $N = 1-9$  (2-10). Vložena je závislost výšky píku na pořadovém čísle měření.

Tab. 7

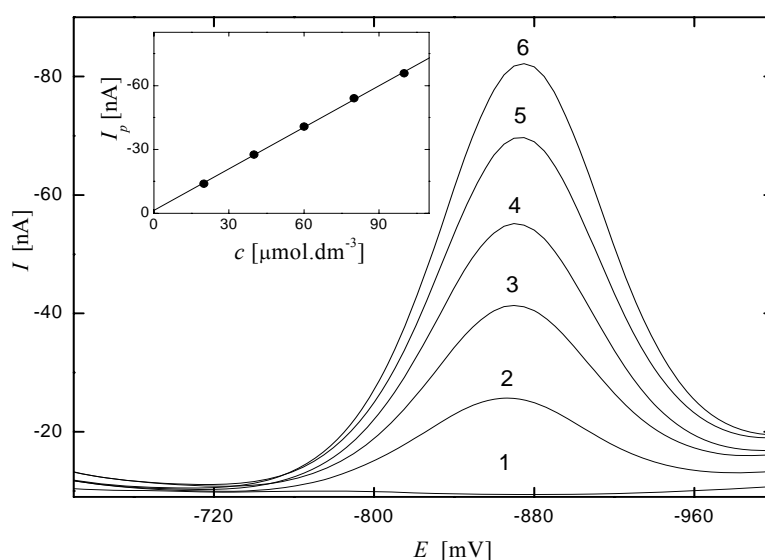
Statistické vyhodnocení závislosti proudu píku FM na počtu měření.

N	medián [nA]	Směrodatná odchylka [nA]	relativní směrodatná odchylka [%]
9	-88,17	1,02	1,15

### 3.1.2. Koncentrační závislosti

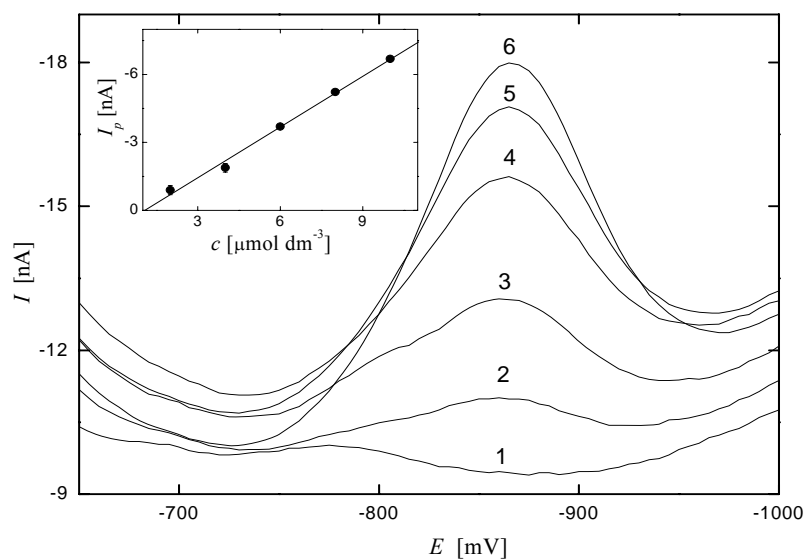
Za optimálních podmínek byly technikou DPV na m-AgSAE proměřeny koncentrační závislosti FM v koncentračním rozmezí  $2 \cdot 10^{-6}$  -  $1 \cdot 10^{-4}$  mol·dm<sup>-3</sup>.

Kalibrační závislosti byly v měřeném rozsahu koncentrací uspokojivě lineární. Záznamy voltamogramů příslušných koncentračních řádů včetně kalibračních závislostí jsou uvedeny na Obr. 7 ( $2 \cdot 10^{-5}$  -  $1 \cdot 10^{-4}$  mol·dm<sup>-3</sup>) a Obr. 8 ( $2 \cdot 10^{-6}$  -  $1 \cdot 10^{-5}$  mol·dm<sup>-3</sup>). Dosažená mez stanovitelnosti byla  $1 \cdot 10^{-6}$  mol·dm<sup>-3</sup>. Parametry kalibračních závislostí včetně dosažené meze stanovitelnosti jsou uvedeny v Tab. 8.



Obr. 7

DP voltamogramy FM na m-AgSAE v prostředí BR pufr pH 8 : MeOH (1:1) a příslušná kalibrační závislost. Koncentrace FM: 0 (1),  $2 \cdot 10^{-5}$  (2),  $4 \cdot 10^{-5}$  (3),  $6 \cdot 10^{-5}$  (4),  $8 \cdot 10^{-5}$  (5) a  $1 \cdot 10^{-4}$  (6) mol·dm<sup>-3</sup>.



Obr. 8

DP voltamogramy FM na m-AgSAE v prostředí BR pufr pH 8 : MeOH (1:1) a příslušná kalibrační závislost. Koncentrace FM: 0 (1),  $2 \cdot 10^{-6}$  (2),  $4 \cdot 10^{-6}$  (3),  $6 \cdot 10^{-6}$  (4),  $8 \cdot 10^{-6}$  (5) a  $1 \cdot 10^{-5}$  (6)  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Tab. 8

Statistické parametry kalibračních závislostí DPV stanovení FM na m-AgSAE.

Koncentrace $c$ [ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	Směrnice [ $\text{nA} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ ]	Úsek [nA]	Korelační koeficient	$L_Q$ [ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]
$(2-10) \cdot 10^{-5}$	$-6,50 \cdot 10^5$	-1,37	0,9993	
$(2-10) \cdot 10^{-6}$	$-7,47 \cdot 10^5$	0,80	0,9938	$1 \cdot 10^{-6}$

### 3.2. Diferenční pulsní voltametrie Fomesafenu na visící rtuťové kapkové elektrodě

#### 3.2.1. Vliv pH

Vliv pH prostředí na DP voltamogramy Fomesafenu ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) na HMDE byl proměřen v prostředí BR pufru o pH 2-12 : MeOH (1:1). V celém měřeném rozsahu pH poskytuje analyt jeden pík, získané voltamogramy jsou uvedeny na obr. 9. Potenciál píku se s rostoucím pH posunuje k zápornějším hodnotám od pH 2 do pH 7 a od pH 7 do pH 9 zůstává relativně konstantní. Pak následuje potenciálový skok a při pH 10 až 12 zůstává potenciál píků analytu opět relativně konstantní. Výška píku v závislosti na pH v zásadě klesá

od pH 2 do pH 10, kde byl získán nejnižší pík, od pH 10 výše pak opět roste. Nejvyšší a nejlépe vyhodnotitelný pík byl získán při pH 2. Získané závislosti výšky píku ( $I_p$ ) a potenciálu píku ( $E_p$ ) na pH jsou znázorněny na Obr. 10 a Obr. 11, respektive v Tab. 9.

Po zpracování závislosti  $E_p$  na pH metodou lineární regrese byly získány následující vztahy:

1) Pro pH 2-7

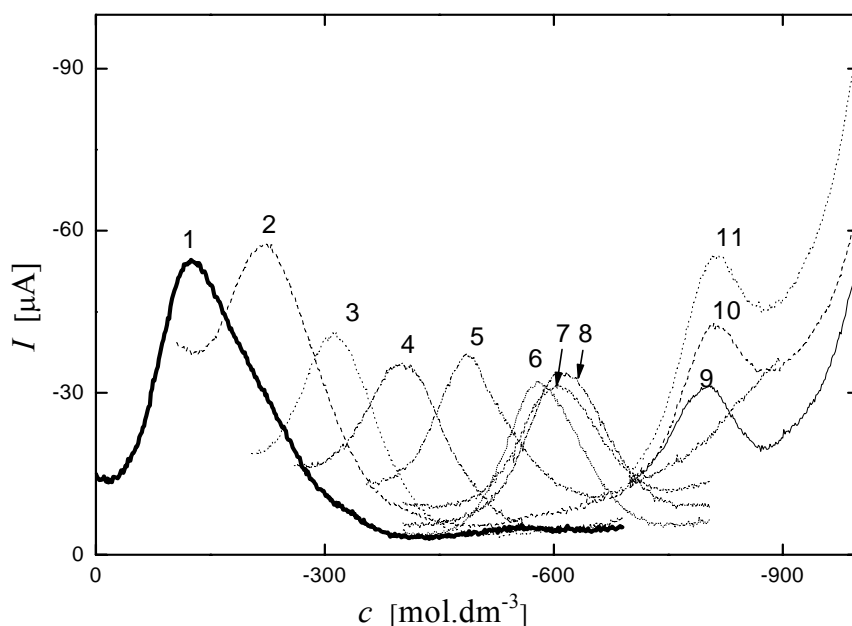
$$E_p [\text{mV}] = -90,51 \text{ pH} + 53,65 \quad (R^2 = 0,9997)$$

2) Pro pH 7-9

$$E_p [\text{mV}] = -15 \text{ pH} - 479,23 \quad (R^2 = 0,8710)$$

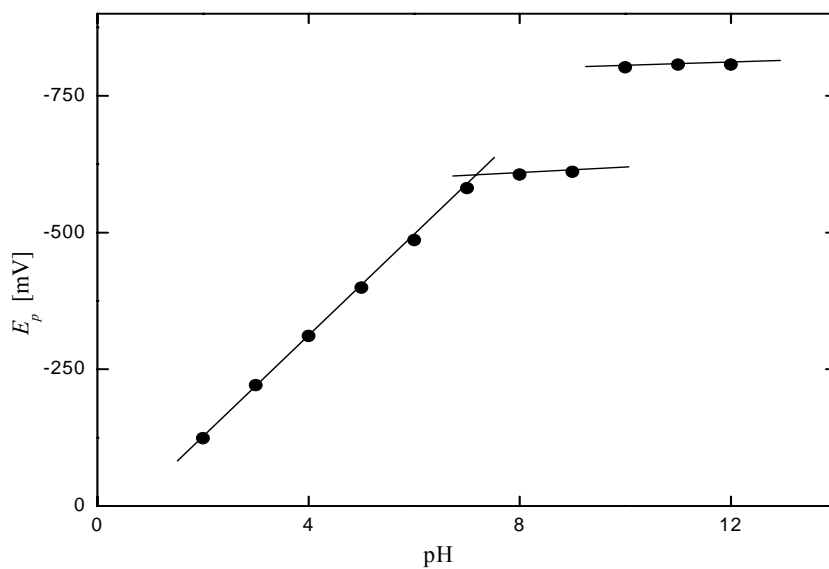
3) Pro pH 10-12

$$E_p [\text{mV}] = -2,5 \text{ pH} - 777,83 \quad (R^2 = 0,7500)$$



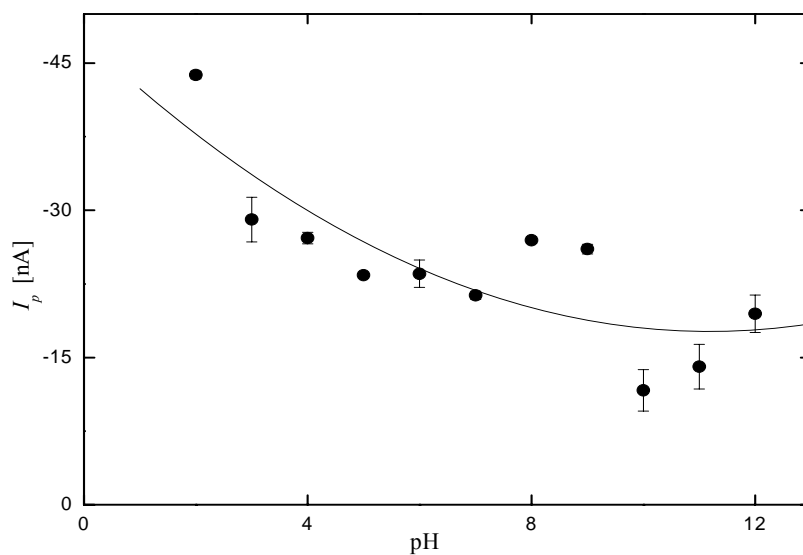
Obr. 9

DP voltamogramy FM ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) na HMDE v prostředí BR pufr : MeOH (1:1), pH BR pufru: 2 (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4), 6 (5), 7 (6), 8 (7), 9 (8), 10 (9), 11 (10) a 12 (11).



Obr. 10

Závislost potenciálu DPV píku  $E_p$  FM ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) na pH BR pufru. Měřeno v prostředí BR pufr : MeOH (1:1) metodou DPV na HMDE.



Obr. 11

Závislost proudu DPV píku  $I_p$  FM ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) na pH BR pufru. Měřeno v prostředí BR pufr : MeOH (1:1) metodou DPV na HMDE.

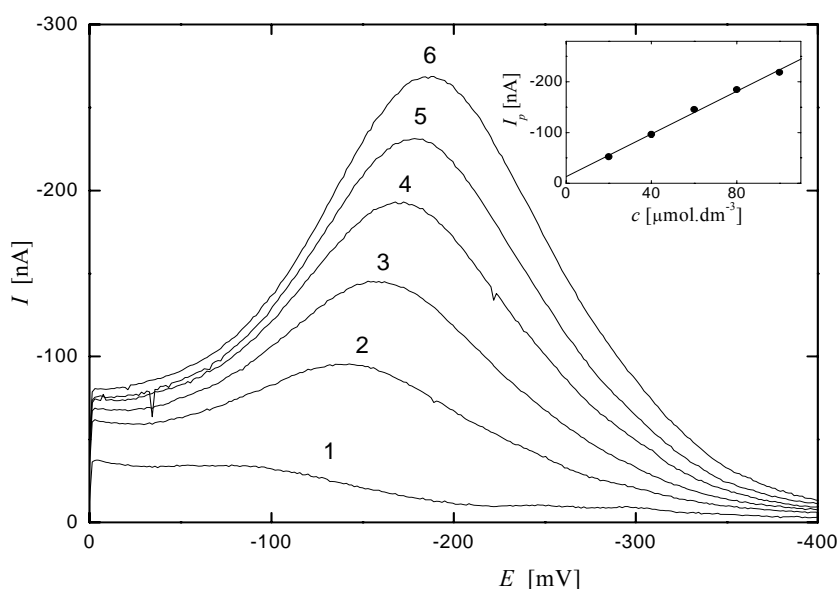
Tab. 9

Parametry závislosti potenciálu píku FM na pH, měřeno DPV na HMDE.

rozsah pH	směrnice [mV]	úsek [mV]	R <sup>2</sup>
pH 2-7	-90,51	53,65	0,9997
pH 7-9	-15,02	-479,33	0,8710
pH 10-12	-2,51	-777,83	0,7500

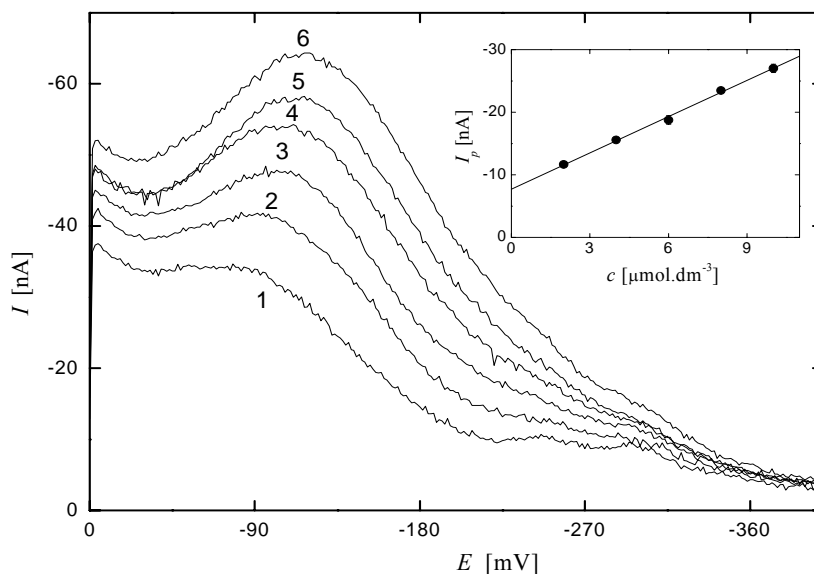
### 3.2.2. Koncentrační závislosti

Při zvolených optimálních podmínkách byly proměřeny koncentrační závislosti FM v koncentračním rozsahu  $2 \cdot 10^{-6}$  -  $1 \cdot 10^{-4}$  mol·dm<sup>-3</sup>. Záznamy voltamogramů pro jednotlivé koncentrační řady s příloženými kalibračními závislostmi jsou uvedeny na Obr. 12 ( $2 \cdot 10^{-5}$  -  $1 \cdot 10^{-4}$  mol·dm<sup>-3</sup>) a Obr. 13 ( $2 \cdot 10^{-6}$  -  $1 \cdot 10^{-5}$  mol·dm<sup>-3</sup>). Kalibrační závislosti v rámci měřeného kalibračního rozsahu jsou uspokojivě lineární a dosažená mez stanovitelnosti je  $2 \cdot 10^{-6}$  mol·dm<sup>-3</sup>. Parametry kalibračních závislostí včetně dosažené meze stanovitelnosti jsou uvedeny v tabulce 10.



Obr. 12

DP voltamogramy FM na HMDE v prostředí BR pufr pH 2 : MeOH (1:1) a příslušná kalibrační závislost. Koncentrace FM: 0 (1),  $2 \cdot 10^{-5}$  (2),  $4 \cdot 10^{-5}$  (3),  $6 \cdot 10^{-5}$  (4),  $8 \cdot 10^{-5}$  (5) a  $1 \cdot 10^{-4}$  (6) mol·dm<sup>-3</sup>.



Obr. 13

DP voltamogramy FM na HMDE v prostředí BR pufr pH 2 : MeOH (1:1) a příslušná kalibrační závislost. Koncentrace FM: 0 (1),  $2\cdot 10^{-6}$  (2),  $4\cdot 10^{-6}$  (3),  $6\cdot 10^{-6}$  (4),  $8\cdot 10^{-6}$  (5) a  $1\cdot 10^{-5}$  (6)  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

Tab. 10

Statistické parametry kalibračních závislostí DPV stanovení FM na HMDE.

Koncentrace $c$ [ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]	Směrnice [ $\text{nA}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3$ ]	Úsek [nA]	Korelační koeficient	$L_Q$ [ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]
$(2-10)\cdot 10^{-5}$	$-2,11\cdot 10^6$	-13,12	0,9955	
$(2-10)\cdot 10^{-6}$	$-1,93\cdot 10^6$	-7,70	0,9973	$2\cdot 10^{-6}$

### 3.3. Diferenční pulsní polarografie Fomesafenu na kapající rtuťové elektrodě

#### 3.3.1. Vliv pH

Vliv pH prostředí na DP polarogramy Fomesafenu ( $c = 1\cdot 10^{-4}$   $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) na DME byl proměřen v prostředí BR pufr o pH 2-12 : MeOH (1:1). V celém měřeném rozsahu pH poskytuje analyt jeden analyticky využitelný pík, získané polarogramy jsou uvedeny na Obr. 14. Potenciál píku se s rostoucím pH posunuje k zápornějším hodnotám od pH 2 do pH 10, dále zůstává relativně konstantní. Výška píku v závislosti na pH v zásadě klesá od

pH 2 do pH 10, kde byl získán nejnižší pík, od pH 10 výše pak opět roste. Nejvyšší a nejlépe vyhodnotitelný pík byl získán při pH 2. Získané závislosti výšky píku ( $I_p$ ) a potenciálu píku ( $E_p$ ) na pH jsou znázorněny na Obr. 15 a Obr. 16, respektive v Tab 11.

Po zpracování závislosti  $E_p$  na pH metodou lineární regrese byly získány následující vztahy:

1) Pro pH 2-6

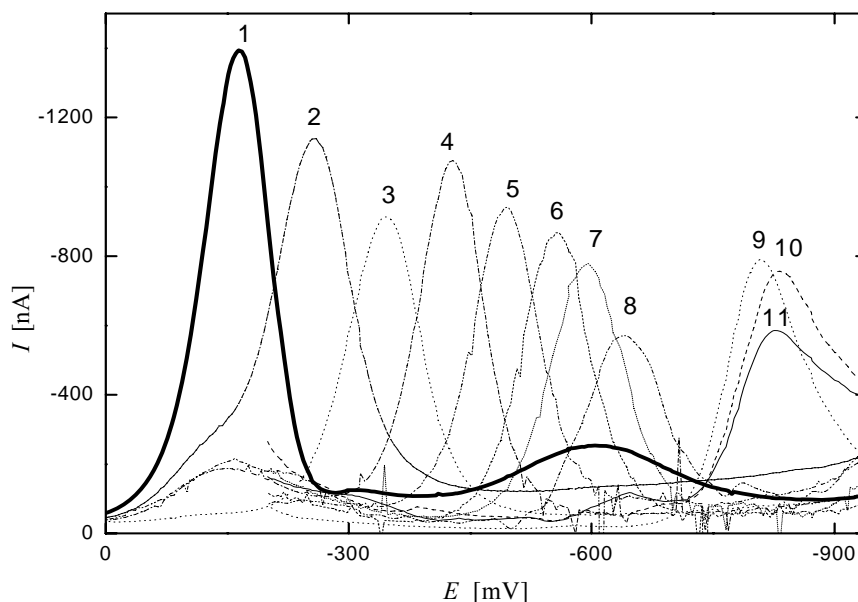
$$E_p \text{ [mV]} = -83,43 \text{ pH} - 4,00 \quad (R^2 - 0,9970)$$

2) Pro pH 7-9

$$E_p \text{ [mV]} = -42,51 \text{ pH} - 255,78 \quad (R^2 - 0,9878)$$

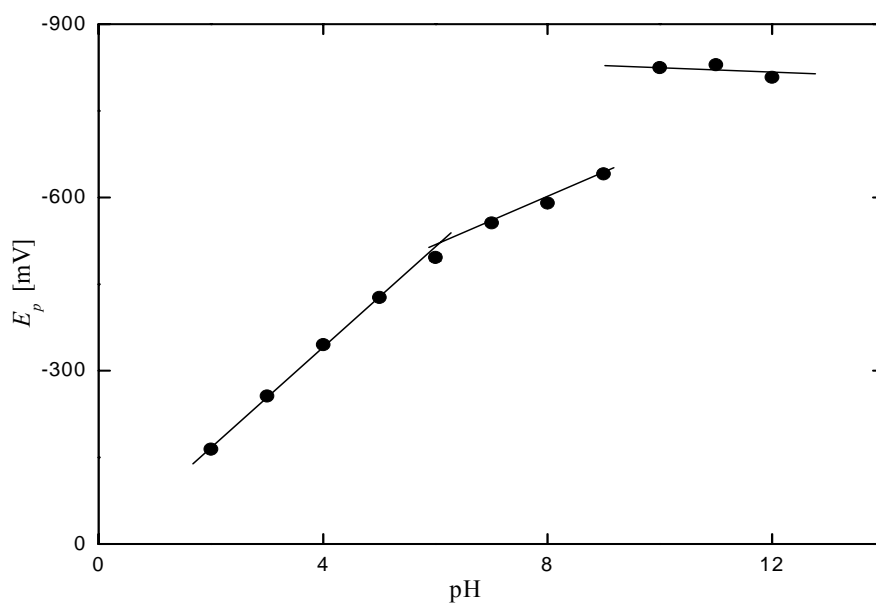
3) Pro pH 10-12

$$E_p \text{ [mV]} = -8,33 \text{ pH} - 912,53 \quad (R^2 - 0,5273)$$



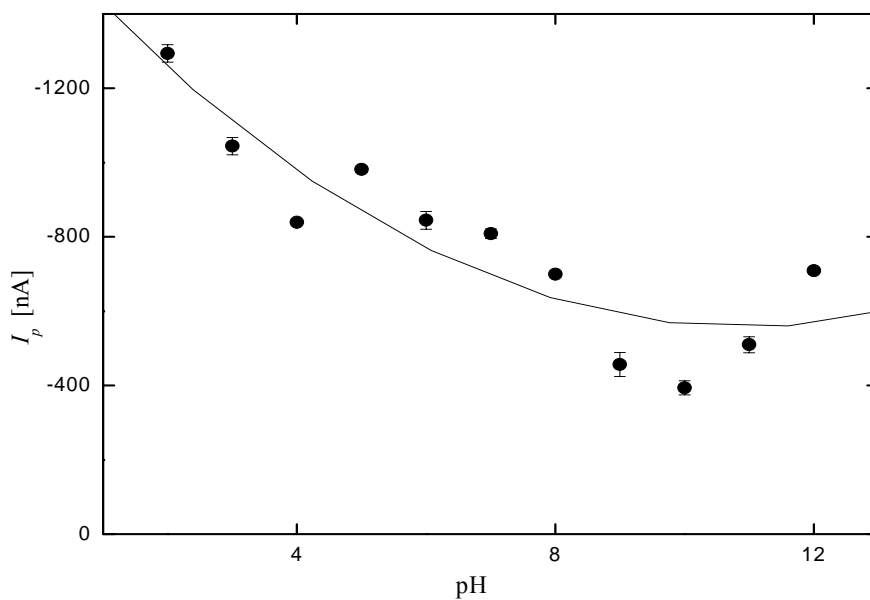
Obr. 14

DP polarogramy FM ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí BR pufr : MeOH (1:1) na DME, pH BR pufru: 2 (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4), 6 (5), 7 (6), 8 (7), 9 (8), 10 (9), 11 (10) a 12 (11).



Obr. 15

Závislost potenciálu DPP píku  $E_p$  FM ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) na pH BR pufru. Měřeno v prostředí BR pufr : MeOH (1:1) metodou DPP na DME.



Obr. 16

Závislost proudu DPP píku  $I_p$  FM ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) na pH prostředí BR pufru. Měřeno v prostředí BR pufr : MeOH (1:1) metodou DPP na DME.

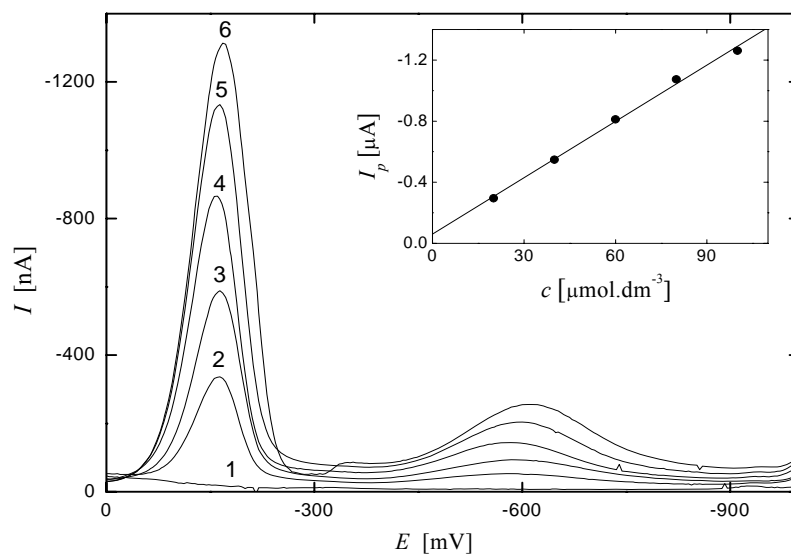
Tab. 11

Parametry závislosti potenciálu DPP píku FM na pH, měřeno DPP na DME.

rozsah pH	směrnice [mV]	úsek [mV]	R <sup>2</sup>
pH 2-6	-83,43	-4,00	0,9970
pH 7-9	-42,51	255,78	0,9878
pH 10-12	8,33	-912,56	0,5273

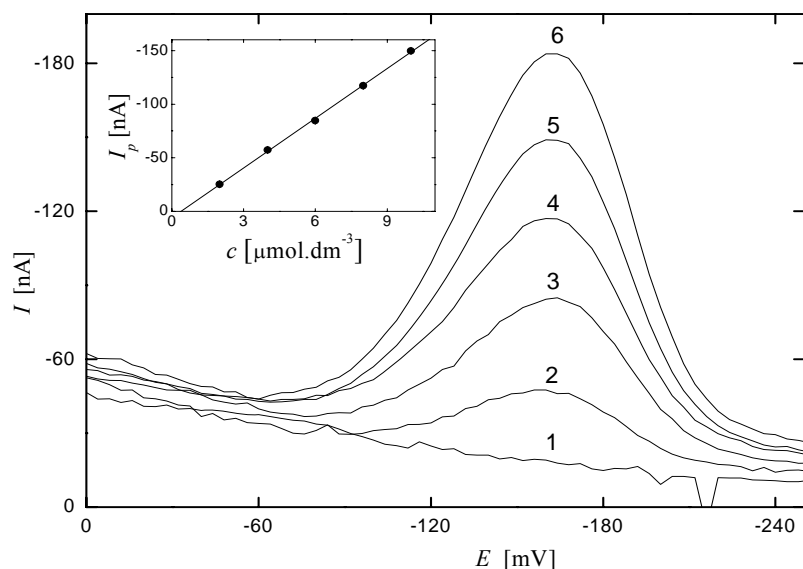
### 3.3.2. Koncentrační závislosti

Při zvolených optimálních podmínkách byly proměřeny koncentrační závislosti FM v koncentračním rozsahu  $2 \cdot 10^{-6}$  -  $1 \cdot 10^{-4}$  mol·dm<sup>-3</sup>. Záznamy polarogramů pro jednotlivé koncentrační řady s přiloženými kalibračními závislostmi jsou uvedeny na Obr. 17 ( $2 \cdot 10^{-5}$  -  $1 \cdot 10^{-4}$  mol·dm<sup>-3</sup>) a Obr. 18 ( $2 \cdot 10^{-6}$  -  $1 \cdot 10^{-5}$  mol·dm<sup>-3</sup>). Kalibrační závislosti v rámci měřeného kalibračního rozsahu jsou uspokojivě lineární a dosažená mez stanovitelnosti je  $1 \cdot 10^{-6}$  mol·dm<sup>-3</sup>. Parametry kalibračních závislostí včetně dosažené meze stanovitelnosti jsou uvedeny v Tab. 12.



Obr. 17

DP polarogramy FM na DME v prostředí BR pufr pH 2 : MeOH (1:1) a příslušná kalibrační závislost. Koncentrace FM: 0 (1),  $2 \cdot 10^{-5}$  (2),  $4 \cdot 10^{-5}$  (3),  $6 \cdot 10^{-5}$  (4),  $8 \cdot 10^{-5}$  (5) a  $1 \cdot 10^{-4}$  (6) mol·dm<sup>-3</sup>.



Obr. 18

DP polarogramy FM na DME v prostředí BR pufr pH 2 : MeOH (1:1) a příslušná kalibrační závislost. Koncentrace FM: 0 (1),  $2\cdot 10^{-6}$  (2),  $4\cdot 10^{-6}$  (3),  $6\cdot 10^{-6}$  (4),  $8\cdot 10^{-6}$  (5) a  $1\cdot 10^{-5}$  (6)  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

Tab. 12

Statistické parametry kalibračních závislostí DPP stanovení FM na DME.

Koncentrace $c$ [ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]	Směrnice [ $\text{nA}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3$ ]	Úsek [nA]	Korelační koeficient	$L_Q$ [ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]
$(2-10)\cdot 10^{-5}$	$-1,23\cdot 10^7$	-61,1	0,9967	
$(2-10)\cdot 10^{-6}$	$-1,55\cdot 10^7$	5,88	0,9991	$1\cdot 10^{-6}$

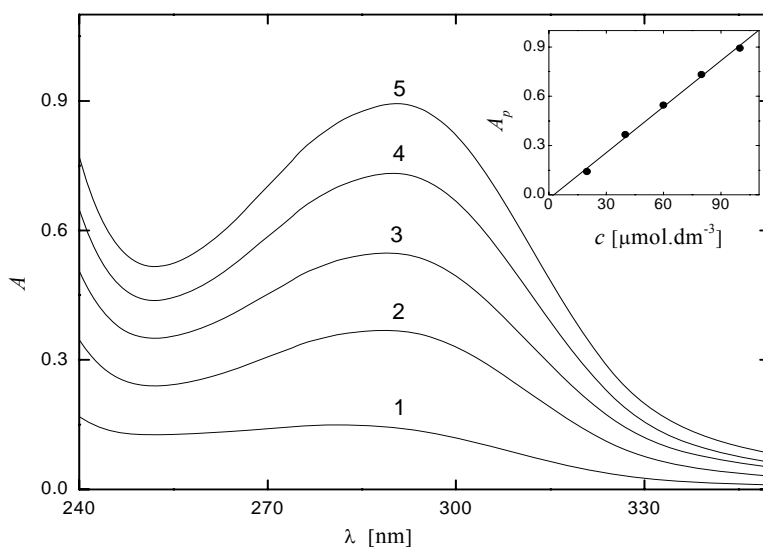
#### 4. Spektrofotometrické stanovení Fomesafenu

##### 4.1. Spektrofotometrické stanovení Fomesafenu pomocí DAD UV-VIS spektrometru

Následující stanovení bylo vypracováno pro srovnání charakteristik a především citlivosti elektrochemického a spektrometrického stanovení FM.

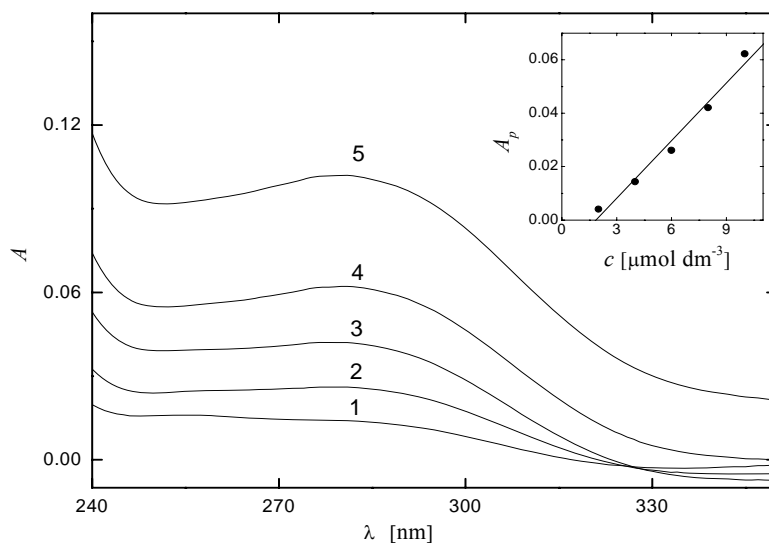
#### 4.1.1. Koncentrační závislosti

Kalibrační závislosti FM byly měřeny v koncentračním rozsahu  $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  v prostředí MeOH v křemenné kyvetě o měrné tloušťce 1 cm. Referentní kyveta byla naplněna MeOH. Byla proměřena spektra FM v rozsahu vlnových délek 190-800 nm pro různé koncentrace FM, absorbance píku ( $A_p$ ) odpovídající absorpčnímu maximu byla získána při vlnové délce  $\lambda = 293 \text{ nm}$ . Kalibrační závislosti byly v měřeném rozsahu koncentrací uspokojivě lineární. Spektra odpovídající jednotlivým koncentračním řádům s příloženými kalibračními závislostmi jsou uvedena na Obr. 19 ( $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) a Obr. 20 ( $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ). Dosažená mez stanovitelnosti byla  $3 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Statistické parametry kalibračních závislostí včetně dosažené meze stanovitelnosti jsou uvedeny v Tab. 13.



Obr. 19

DAD UV-VIS spektra FM v prostředí MeOH v křemenné kyvetě o měrné tloušťce 1 cm a příslušná kalibrační závislost. Maximu absorbance odpovídá vlnová délka  $\lambda_{\text{max}} = 293 \text{ nm}$ . Koncentrace FM:  $2 \cdot 10^{-5}$  (1),  $4 \cdot 10^{-5}$  (2),  $6 \cdot 10^{-5}$  (3),  $8 \cdot 10^{-5}$  (4) a  $1 \cdot 10^{-4}$  (5)  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .



Obr. 20

DAD UV-VIS spektra FM v prostředí MeOH v křemenné kyvetě o měrné tloušťce 1cm a příslušná kalibrační závislost. Maximu absorbance odpovídá vlnová délka  $\lambda_{\max} = 293$  nm. Koncentrace FM:  $2 \cdot 10^{-6}$  (1),  $4 \cdot 10^{-6}$  (2),  $6 \cdot 10^{-6}$  (3),  $8 \cdot 10^{-6}$  (4) a  $1 \cdot 10^{-5}$  (5) mol·dm<sup>-3</sup>.

Tab. 13

Parametry kalibračních závislostí spektrofotometrického stanovení FM, měřeno pomocí DAD UV-VIS spektrometru.

Koncentrace $c$ [mol·dm <sup>-3</sup> ]	Směrnice [nA·mol <sup>-1</sup> ·dm <sup>3</sup> ]	Úsek [nA]	Korelační koeficient	L <sub>Q</sub> [mol·dm <sup>-3</sup> ]
$(2-10) \cdot 10^{-5}$	9340,68	-0,02	0,9966	
$(2-10) \cdot 10^{-6}$	7194,14	-0,01	0,9803	$3 \cdot 10^{-6}$

## 5. Diskuse

Cílem práce bylo nalezení vhodných podmínek pro stanovení FM a dosažení co nejnižší meze stanovitelnosti. Přehled vhodných podmínek a dosažených mezí stanovitelnosti pro jednotlivé metody stanovení FM je uveden v Tab 14.

U všech tří metod poskytovala FM jeden analyticky využitelný pík v celém měřeném rozsahu pH. U čistě rtuťových elektrod bylo optimální pH 2, zatímco u m-AgSAE bylo optimální pH 8.

U závislosti  $E_p$  na pH se u všech tří metod projevuje trend výraznější závislosti  $E_p$  na pH v kyselé oblasti (vyšší absolutní hodnota směrnice), v zásadité oblasti se směrnice závislosti snižuje (v případě m-AgSAE) či se  $E_p$  stává relativně nezávislý na pH (u HMDE už od pH 7, u DME až od pH 10). U rtuťových elektrod (DME, HMDE) se navíc při přechodu z pH 9 na pH 10 objevuje potenciálový skok.

Závislosti  $I_p$  na pH prostředí mají u rtuťových elektrod analogický průběh a vytváří křivku (při potřebné míře aproximace) konvexního charakteru, s tím, že minimum je u obou rtuťových elektrod dosaženo při pH 10 a směrem ke kyselejší i zásaditější oblasti křivka stoupá ve smyslu rostoucího záporného (katodického) proudu. U obou rtuťových elektrod bylo získáno maximum (nejvyšší pík) při pH 2. U m-AgSAE je charakter závislosti oproti rtuťovým elektrodám opačný a vytváří křivku konkávního charakteru. Maximum (nejvyšší pík), ve smyslu záporného/katodického proudu, bylo získáno při pH 8. Směrem ke kyselejší i zásaditější oblasti pH výška píku klesala.

Všechny tři elektrody měly při stanovení FM srovnatelnou citlivost, na rtuťových elektrodách nebylo vůči m-AgSAE oproti očekávání dosaženo znatelně vyšší citlivosti. Dosažená mez stanovitelnosti u m-AgSAE a DME byla  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  a u HMDE  $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Pro účely srovnání citlivosti elektrochemické a spektrofotometrické detekce bylo provedeno spektrofotometrické stanovení FM pomocí UV-VIS DAD. I v případě spektrofotometrické detekce však bylo dosaženo obdobné meze stanovitelnosti  $3 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  a ukázalo se tak, že ani spektrometrická UV-VIS detekce není pro stanovení FM ve srovnání s voltametrickým/polarografickým stanovením výrazně citlivější.

Tab. 14

Porovnání použitých technik stanovení FM.

detekce/technika	prostředí	mez stanovitelnosti [mol·dm <sup>-3</sup> ]
m-AgSAE/DPV	BR pufr o pH 8	1·10 <sup>-6</sup>
HMDE/DPV	BR pufr o pH 2	2·10 <sup>-6</sup>
DME/DPP	BR pufr o pH 8	1·10 <sup>-6</sup>
DAD/UV-VIS	λ = 293 nm	3·10 <sup>-6</sup>

## 6. Závěr

1) Bylo prostudováno chování Fomesafenu v závislosti na pH prostředí při diferenční pulsní voltametii na rtuťovém meniskem modifikované stříbrné pevné amalgamové elektrodě. Byly nalezeny optimální podmínky pro jeho stanovení v koncentračním rozmezí  $2 \cdot 10^{-6}$  -  $1 \cdot 10^{-4}$  mol·dm<sup>-3</sup> v prostředí BR pufru o pH 8 : MeOH (1:1) s dosaženou mezí stanovitelnosti  $1 \cdot 10^{-6}$  mol·dm<sup>-3</sup>.

2) Bylo prostudováno chování Fomesafenu v závislosti na pH prostředí technikou diferenční pulsní voltetrie na visící rtuťové kapkové elektrodě. Byly nalezeny optimální podmínky pro jeho stanovení v koncentračním rozmezí  $2 \cdot 10^{-6}$  -  $1 \cdot 10^{-4}$  mol·dm<sup>-3</sup> v prostředí BR pufru o pH 2 : MeOH (1:1) s dosaženou mezí stanovitelnosti  $2 \cdot 10^{-6}$  mol·dm<sup>-3</sup>.

3) Bylo prostudováno chování Fomesafenu v závislosti na pH prostředí technikou diferenční pulsní polarografie na klasické rtuťové kapkové elektrodě. Byly nalezeny optimální podmínky pro jeho stanovení v koncentračním rozmezí  $2 \cdot 10^{-6}$  -  $1 \cdot 10^{-4}$  mol·dm<sup>-3</sup> v prostředí BR pufru o pH 2 : MeOH (1:1) s dosaženou mezí stanovitelnosti  $1 \cdot 10^{-6}$  mol·dm<sup>-3</sup>.

4) Bylo provedeno stanovení Fomesafenu technikou DAD UV-VIS v prostředí MeOH v křemenné kyvetě o měrné tloušťce 1cm v koncentračním rozmezí  $2 \cdot 10^{-6}$  -  $1 \cdot 10^{-4}$  mol·dm<sup>-3</sup> s dosaženou mezí stanovitelnosti  $3 \cdot 10^{-6}$  mol·dm<sup>-3</sup>.

## 7. Literatura

- 1) U.S. Environmental Protection Agency: Fomesafen Sodium: Human Health Risk Assessment for a Proposal to Amend Use on Soybeans, and Proposals to Add Uses on Cotton, Dry Bean, and Snap Bean, PC Code: 123802, Petition Nos: 1E6228, 9F50568, 6E4653, DP Barcode D325797 (February 28, 2006), EPA-HQ-OPP-2006-0239-0005 (U.S. EPA 2006).
- 2) U.S. Environmental Protection Agency: Fomesafen: HED Registration Review Problem Formulation Document (February 28, 2007), EPA-HQ-OPP-2006-0239-0004 (U.S. EPA 2007).
- 3) [http://www.zhechem.net/html/Products/herbicides/show\\_107.html](http://www.zhechem.net/html/Products/herbicides/show_107.html), staženo 28. 4. 2011.
- 4) <http://www.fluoridealert.org/pesticides/fomesafen.toxnet.hsdb.htm>, staženo 28. 4. 2011.
- 5) <http://www.greenfacts.org/glossary/def/epa-cancer-classification.htm#a3>, staženo 12. 5. 2011.
- 6) <http://www.farmchemicalsinternational.com/companyreports/registration/laws/?storyid=355>, staženo 12. 5. 2011.
- 7) <http://www.fluoridealert.org/pesticides/epage.fomesafen.htm>, staženo 28. 4. 2011.
- 8) Caquet T., Deydier-Stephan L., Lacroix G., Le Rouzic B., Lescher-Moutoué F.: *Environ Toxicol Chem.* 24, 1116 (2005).
- 9) <http://www.fluoridealert.org/pesticides/phototoxicity.page.htm>, staženo 28. 4. 2011.
- 10) U.S. Environmental Protection Agency: Registration Review – Ecological Risk Assessment Problem Formulation for Fomesafen, EPA-HQ-OPP-2006-0239-0007 (U.S. EPA 2006).
- 11) U.S. Environmental Protection Agency: Ecological Risk Assessment for Use of Fomesafen on Cotton (DP302766), Snap Beans (DP314014) and Dry Beans (DP314112) (January 2006), EPA-HQ-OPP-2006-0239-0009 (U.S. EPA 2006).
- 12) <http://www.fluoridealert.org/pesticides/fomesafen--all-page.htm>, staženo 28. 4. 2011.
- 13) [http://water.usgs.gov/nawqa/pnsp/usage/maps/show\\_map.php?year=02&map=m4010](http://water.usgs.gov/nawqa/pnsp/usage/maps/show_map.php?year=02&map=m4010), staženo 1. 5. 2011.
- 14) Akiyama Y., Matsuoka T., Mitsuhashi T.: *Pestic. Sci.* 34, 265 (2009).
- 15) Sancho J.V., Pozo O.J., Hernández F.: *Analyst* 129, 38 (2004).
- 16) Lagana A., Fago G., Marino A., Penazzi V.M.: *Analytica Chimica Acta* 415, 41 (2000).
- 17) Heyrovský J.: *Chem. Listy* 16, 256 (1922).
- 18) Parry E. P., Osteryoung R. A.: *Anal. Chem.* 37, 1634 (1965).
- 19) Barker G. C., Gardner A. W.: *Fresenius Z. Anal. Chem.* 173, 79 (1960).

- 20) Vydra F., Štulík K., Juláková E.: *Rozpouštěcí polarografie a voltametrie*. SNTL, Praha 1997.
- 21) Kalvoda R., Kopenica M.: *Pure Appl. Chem.* 61, 97 (1989).
- 22) <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2002L0095:20080524:EN:PDF> ,staženo 29. 4. 2011.
- 23) <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:304:0075:0079:EN:PDF> , staženo 29. 4. 2011.
- 24) [http://www.europarl.europa.eu/meetdocs/2004\\_2009/documents/pr/585/585664/585664en.pdf](http://www.europarl.europa.eu/meetdocs/2004_2009/documents/pr/585/585664/585664en.pdf), staženo 20. 4. 2011.
- 25) Novotný L., Yosypchuk B.: *Chem. Listy* 94, 1118 (2000).
- 26) Sýkora V., Zátka V.: *Příruční tabulky pro chemiky*, str. 149. SNTL, Praha 1967.
- 27) Polaro Sensor: Eco – Tribo Polarograf ( firemní manuál dodávaný v elektronické verzi ), Praha 2000.
- 28) Štulík K, Vohlídal J., Julák A.: *Chemické a analytické tabulky*. Grada, Praha 2010.
- 29) Eckschlager K.: *Chemometrie*. Karolinum, Praha 1991.