

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie v přírodních vědách



Július Gajdár

Voltametrické stanovenie pesticídov na meniskom  
modifikovanej striebornej pevnej amalgámovej elektróde

Voltammetric determination of pesticides using meniscus modified  
silver solid amalgam electrode

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jan Fischer, Ph.D.

Praha 2013

**Prohlášení:**

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

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze, 31. 5. 2013

Podpis

Táto bakalárska práca bola finančne podporovaná Technologickou agentúrou České republiky (TAČR projekt TA01020565).

Úvodom si týmto dovoľujem poďakovať môjmu školiteľovi RNDr. Janovi Fischerovi, PhD. za odborné vedenie, pomoc a cenné pripomienky k mojej práci.

Súčasne ďakujem aj mojim rodičom, za umožnenie môjho štúdia a ich podporu počas celej tejto doby.

**Klíčové slova:**

diferenční pulzní voltametrie

meniskem modifikovaná stříbrná pevná amalgámová elektroda

cypermethrin

deltamethrin

difenzoquat

**Keywords:**

differential pulse voltammetry

meniscus modified silver solid amalgam electrode

cypermethrin

deltamethrin

difenzoquat

## Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá optimalizací podmínek pro voltametrické stanovení pesticidů cypermethrinu, deltamethrinu a difenzoquatu na meniskem modifikované stříbrné pevné amalgámové elektrodě metodou diferenční pulsní voltametrie. Při stanovení cypermethrinu a deltamethrinu se vycházelo z podmínek předešle publikovaných prací. Látky byly studovány ve vodních roztocích methanolu a dimethylformamidu. Tyto podmínky byly zreprodukovány, optimální podmínky pro stanovení těchto dvou látek ale nebyly nalezeny. Voltametrické chování difenzoquatu v Britton-Robinsonovom pufru bylo sledováno v závislosti na pH. Za optimální podmínky bylo určeno pH 11. Při koncentraci  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  se zkoumala opakovatelnost měření, pík byl stabilní (RSD = 3%). Ve vyšších koncentracích analytu byly pozorovány vířivé maxima, které byly eliminovány přidavkem želatiny. Potenciál píku difenzoquatu byl při hodnotě  $-1,4 \text{ V}$ . Kalibrační závislosti byly studovány při koncentracích  $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Bylo dosaženo limitu stanovitelnosti  $6,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Lineární dynamický rozsah stanovení byl určen v užším rozmezí koncentrací  $6,1 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Analyt byl stanovován v modelových vzorcích pitné a říční vody. Dosažené byly limity stanovitelnosti  $3,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  v pitné vodě a  $4,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  v říční vodě.

## Abstract

The aim of this bachelor thesis is to find the optimal conditions for voltammetric determination of pesticides cypermethrin, deltamethrin and difenzoquat on meniscus modified silver solid amalgam electrode using differential pulse voltammetry. Conditions under which cypermethrin and deltamethrin could be determined were found in previously published works. These conditions were reproduced. Substances were studied in methanol and dimethylformamide solutions. The optimal conditions for determination of these two substances were not found. Voltammetric behaviour of difenzoquat was studied in different pH using Britton-Robinson buffer. The optimal pH 11 was chosen. The reproducibility of measurement was studied at concentration  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , peak was stable (RSD = 3%). Sharp maxima were found at high concentrations of analyte, addition of gelatine led to one well-defined peak. Peak potential was  $-1,4 \text{ V}$ . Calibration dependences were measured at concentrations  $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Limit of determination was  $6,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Linear dynamic range of this method was found between concentrations  $6,1 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Difenzoquat was determined in model samples of drinking and river water. Limits of determination were achieved at concentrations  $3,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  in drinking water and  $4,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  in river water.

# OBSAH

ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK .....	8
1. ÚVOD .....	9
1.1. Cieľ práce.....	9
1.2. Pyrethroidy: Cypermethrin a deltamethrin .....	9
1.2.1. Cypermethrin.....	9
1.2.2. Deltamethrin.....	10
1.2.3. Toxicita .....	11
1.2.4. Metódy stanovenia.....	11
1.3. Difenzoquat.....	12
1.3.1. Toxicita .....	13
1.3.2. Metódy stanovenia.....	13
1.4. Strieborné pevné amalgámové elektródy .....	14
2. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ.....	15
2.1. Reagencie.....	15
2.2. Aparatúra .....	16
2.3. Pracovné postupy .....	16
3. STANOVENIE CYPERMETHRINU A DELTAMETHRINU .....	18
4. STANOVENIE DIFENZOQUATU .....	24
4.1. Vplyv pH .....	24
4.2. Stanovenie v destilovanej vode bez prídavku želatíny.....	27
4.4. Stanovenie difenzoquatu v pitnej vode.....	35
4.5. Stanovenie difenzoquatu v riečnej vode.....	39
5. ZÁVER.....	43
6. LITERATÚRA.....	44

## ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK:

BR pufor	Britton-Robinsonov pufor
CAS	Chemical Abstract Service
CV/CP	cyklická voltametria/polarografia
DCV/DCP	DC (direct current) voltametria/polarografia
DME	kvapková ortuťová elektróda
DMF	dimethylformamid
DPV/DPP	diferenčná pulzná voltametria/polarografia
m-AgSAE	meniskom modifikovaná strieborná pevná amalgámová elektróda
$E_p$	potenciál píku
GC	plynová chromatografia
GCE	elektróda zo skelného uhlíku
HDME	visiaca kvapková ortuťová elektróda
HPLC	vysokoučinná kvapalinová chromatografia
$I_p$	prúd píku
LC	kvapalinová chromatografia
LD <sub>50</sub>	smrteľná dávka pre 50% jedincov
LOD	limit stanoviteľnosti
MS	hmotnostný spektrometer
RSD	relatívna smerodajná odchýlka
SDME	stacionárna kvapková ortuťová elektróda
TBAC	tetrabutylamonium chlorid



# 1. ÚVOD

## 1.1. Cieľ práce

Táto práca sa zaoberá možnosťou stanovenia cypermethrinu, deltamethrinu a difenzoquatu na meniskom modifikovanej striebornej pevnej amalgámovej elektróde metódou diferenčnej pulznej voltametrie. Cieľom práce je nájsť ideálne podmienky k stanoveniu týchto látok.

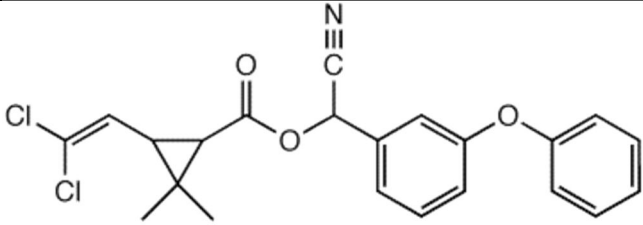
## 1.2. Pyrethroidy: Cypermethrin a deltamethrin

Cypermethrin a deltamethrin patria do skupiny synteticky pripravených látok, pyrethroidom, ktoré sa bežne používajú ako insekticídy. Prvýkrát boli syntetizované v 70. rokoch. Sú použiteľné na postrek proti škodcom v poľnohospodárstve, zdravotníckych zariadeniach a domácnostiach. Cypermethrin aj deltamethrin sa používajú hlavne na postrek na bavlníkových poliach, deltamethrin ďalej na kávovníkoch, obilninách a uskladnených potravinách. Zvyčajne majú formu koncentrovanej emulzie, suspenzie alebo ako prášok a často aj v kombinácii s inými pesticídmi. Cypermethrin je obsiahnutý v prípravkoch ako Fury, Cyperkill, deltamethrin obsahujú prípravky Agrion delta, Decis mega.[1, 2]

### 1.2.1. Cypermethrin

Molekula cypermethrinu (Tab.1) obsahuje 3 chirálne centrá, podľa ktorých sa dajú určiť 4 optické izoméry, a cyklopropánový kruh, ktorý môže mať *trans*- alebo *cis*-konfiguráciu. Pod označením cypermethrin sa rozumie racemická zmes všetkých 8 izomérov. Forma cypermethrinu sa môže líšiť od žltkastej viskózne tekutiny až po bezfarebné kryštáliky a to v závislosti na izomérovom zložení. Cypermethrin je prakticky nerozpustný vo vode ( $0,009 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ) ale veľmi dobre rozpustný v organických rozpúšťadlách ako metanol ( $450 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ ).[1, 3]

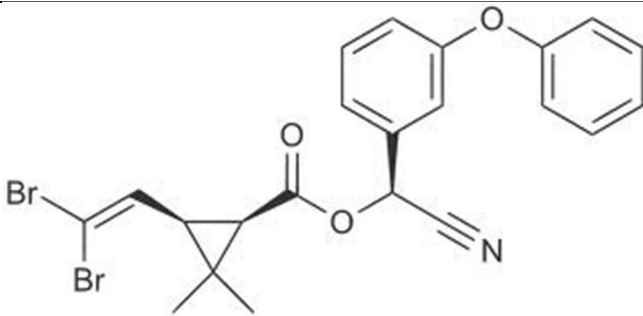
Tab. 1: Charakteristika cypermethrinu

Názov (IUPAC)	[Cyano-(3-phenoxyphenyl)methyl]3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-dimethylcyclopropane-1-carboxylate
Štruktúrny vzorec	
CAS Registry Number	52315-07-8
Molekulová hmotnosť	416,3 g·mol <sup>-1</sup>

## 1.2.2. Deltamethrin

Deltamethrin (Tab. 2) sa vyskytuje vo forme bezfarebných kryštálikov. Je to jeden z ôsmich izomérov odvodených z jednej štruktúry. Tento jediný izomér sa v priemyselnej produkcii označuje ako deltamethrin. Je podobne ako cypermethrin prakticky nerozpustný vo vode (<0,002 mg·l<sup>-1</sup>) a dobre rozpustný v organických rozpúšťadlách ako methanol (8,3 g·l<sup>-1</sup>).[2, 4]

Tab. 2: Charakteristika deltamethrinu

Názov (IUPAC)	[(S)-cyano-(3-phenoxyphenyl)-methyl](1R,3R)-3-(2,2-dibromoethenyl)-2,2-dimethyl-cyclopropane-1-carboxylate
Štruktúrny vzorec	
CAS Registry Number	52918-63-5
Molekulová hmotnosť	505,24 g·mol <sup>-1</sup>

### 1.2.3. Toxicita

Obe látky sú stále v kyslom a neutrálnom prostredí, zo zvyšujúcim pH sa vo vodnom roztoku hydrolyzujú. Cypermethrin, deltamethrin a všeobecne pyrethroidy sú neurotoxické, z čoho vyplýva ich efektívnosť ako insekticídov. Ovplyvňujú periférny aj centrálny nervový systém tým, že interagujú a blokujú funkciu sodíkových kanálov na membráne neurónov, ktoré zodpovedajú za prenos sodíkových iónov pri správnej funkcii neurónov. [1, 2]

Obe látky sú kvôli malej rozpustnosti a silnej adsorpcii na pôdne častice v prírode imobilné a biologicky sa pomerne rýchlo degradujú na netoxické zlúčeniny. Cypermethrin aj deltamethrin sú veľmi toxické pre vodné živočíchy u ktorých dochádza k akumulácii v ich telách a preto už malé koncentrácie ( $0,4 - 2 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) sú pre niektoré druhy smrteľné. V praktických prípadoch pri dodržaní podmienok aplikácie je však táto koncentrácia ťažko dosiahnuteľná a žiadne prípady otravy neboli zaznamenané. Neboli potvrdené karcinogénne, mutagénne ani teratogénne účinky. Ich toxicitu ovplyvňuje rýchly metabolizmus (hydrolyza esterovej väzby) a následné vylúčenie z ľudského tela.[1, 2]

U cypermethrinu sa v testoch ukázalo že *cis*-izoméry sú viac akútne toxické ako *trans*-izoméry, orálna  $\text{LD}_{50}$  je u potkana u *cis*-izoméru  $160 - 300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , u *trans*-izoméru  $>2000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . U ľudí neboli nájdené žiadne prípady akútnej otravy cypermethrinom, pri styku s pokožkou pri dennom styku môže spôsobiť podráždenie s krátkou dobou trvania.[1, 3, 5]

$\text{LD}_{50}$  deltamethrinu orálne u potkana je  $30 - 140 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . U ľudí môže spôsobiť podráždenie pri styku s pokožkou. Bolo zaznamenaných niekoľko prípadov náhodného aj úmyselného požitia deltamethrinu. Medzi príznaky patrili zvracanie, svalové kŕče, nevoľnosť, bolesti hlavy až kóma.[4, 6]

### 1.2.4. Metódy stanovenia

Analytické postupy na stanovenie oboch látok sú prakticky zhodné a väčšinou sa stanovujú súčasne aj s ďalšími pesticídmi. Boli popísané metódy založené na chromatografii, ktoré sú najbežnejšie. Stanovenie rezíduí oboch pesticídov bolo popísané metódou LC s MS detekciou [7], MS-MS detekciou [8] alebo fluorescenčným detektorom.[9] Boli vyvinuté metódy GC s electron-capture detekciou [10] a MS detektorom [11].

Elektrochemické stanovenie deltamethrinu a cypermethrinu bolo popísané v niekoľkých prípadoch. Polarografické stanovenie deltamethrinu bolo popísané metódami DCP, CP a DPP vo vodnom roztoku dimetyformamidu a BR pufru. V tomto prípade bol pík

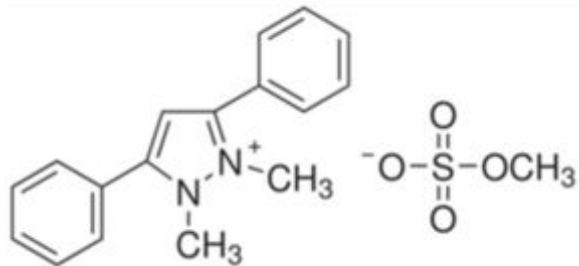
definovaný pri potenciáli – 0,7 V pri pH 4.[12] Merania na HDME boli popísané metódou DPV vo vodnom roztoku methanolu, BR pufru a TBAC. Za najvhodnejšie podmienky bolo zvolené pH 2, kde obe látky poskytovali signál pri potenciáli – 0,9 V.[13] Následne boli obe látky študované aj v nevodnom prostredí acetonitrilu metódou CV na HDME a GCE.[14] Cypermethrin bol stanovovaný metódou CV na modifikovanej GCE vo vodnom roztoku ethanolu a BR pufru. Ideálne podmienky boli zistené pri pH 13, kde bol definovaný pík pri potenciáli – 1,5 V.[15] Navrhnutý mechanizmus redukcie deltamethrinu, resp. cypermethrinu je závislý na hodnote pH. V kyslom prostredí dochádza k redukcii dvojnej väzby vedľa ktorej je substituovaný chlór resp. bróm. V zásaditom prostredí vzniká hydrolyzou 3-fenoxybenzaldehyd, ktorý sa elektrochemicky redukuje na alkohol.[12-14]

### 1.3. Difenzoquat

Difenzoquat je umelo pripravený herbicíd. Patrí do skupiny kvartérnych amoniových herbicídov. Prvý krát sa začal používať od roku 1975. Používa sa dominantne na poliach so pšenickou a jačmeňom pod komerčným názvom Avenge. Je dodávaný ako koncentrovaný roztok.[16]

Difenzoquat (Tab. 3) je pripravovaný ako soľ difenzoquat methylsulfát. V čistej forme je bezfarebný kryštalický prášok. Je rozpustný vo vode ( $765 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ), methanole a nerozpustný v organických rozpúšťadlách.[17, 18]

Tab. 3: Charakteristika difenzoquatu

Názov (IUPAC)	1,2-Dimethyl-3,5-diphenylpyrazolium methyl sulfate
Štruktúrny vzorec	
CAS Registry Number	52918-63-5
Molekulová hmotnosť	$360,43 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

### 1.3.1. Toxicita

Pri laboratórnych podmienkach je stabilný vo vodnom roztoku, nepodlieha fotolýze ani pri aplikácii v pôde nedegraduje sa ani biologicky. V prípadoch štúdie na poliach je ale výsledkom rýchly pokles koncentrácií difenzoquatu. V pôde je silne adsorbovaný a je teda imobilný v ekosystéme. Je akútne aj chronicky málo toxický až netoxický u rýb, vtákov aj včiel. LD<sub>50</sub> orálne u potkana je 270 – 617 mg·kg<sup>-1</sup>. Nie je karcinogénny, mutagénny ani teratogénny.

U ľudí je všeobecne málo akútne toxický. Pri styku s očami môže pôsobiť veľmi dráždivo. Neboli zaznamenané žiadne akútne alebo chronické príznaky otravy difenzoquatom.[16, 17]

### 1.3.2. Metódy stanovenia

Metódy stanovenia difenzoquatu založené na chromatografických metódach stanovujú difenzoquat spolu s ďalšími podobnými herbicídmi. Boli použité metódy kvapalnej chromatografie s MS-MS detekciou [19, 20] a UV detekciou [21] u plynovej chromatografie boli použité MS detektory. [22] Bolo zaznamenané aj stanovenie kapilárnou elektroforézou s MS detekciou. [23]

Elektrochemické vlastnosti difenzoquatu boli študované na SDME a DME. Použitými rozpúšťadlami boli voda, methanol a acetonitril. Vo vodnom roztoku KCl bol polovlnový potenciál difenzoquatu – 1,5 V. Pri meraniach technikou DCP bolo zistené, že difenzoquat sa adsorbuje a z toho dôvodu bol stanoviteľný len pri koncentráciách  $1 \cdot 10^{-6}$  –  $1,3 \cdot 10^{-5}$  mol·l<sup>-1</sup>. Pri vyšších koncentráciách boli voltametrické krivky deformované ostrými maximami. Zjednodušenie správania bolo dosiahnuté v nevodných rozpúšťadlách, kde bola adsorpcia potlačená. Bol navrhnutý mechanizmus redukcie difenzoquatu, bolo zistené že ide o 2-elektrónový proces a navrhnutá bola redukcia C=N väzby.[24] Následne boli študované adsorpčné vlastnosti difenzoquatu. Záverom štúdie sa potvrdilo, že difenzoquat je možné stanoviť adsorpčnou rozpúšťacou voltametrou.[25] Elektrochemická detekcia bola použitá pri HPLC na HDME pri meraní metódou DPV. Ako eluent bol použitý 10% vodný roztok methanolu upravený na pH 3. Polovlnový potenciál difenzoquatu bol – 1,41 V.[26] Difenzoquat bol jeden z analytov pri štúdiu na membránovej GCE v prostredí pufru o pH 7 metódou CV. Polovlnový potenciál mal hodnotu – 0,54 V.[27]

## 1.4. Strieborné pevné amalgámové elektródy

Amalgámové elektródy sú vhodnou alternatívou k ortuťovým elektródam, ktorých použitie sa kvôli toxicite ortuti obmedzuje. Naproti tomu amalgám je netoxický. K tvorbe amalgámu sa okrem striebra môžu použiť kovy ako zlato, meď, bizmut a iné. Existujú 3 druhy strieborných pevných amalgámových elektród: leštená (p-AgSAE), filmová (MF-AgSAE) a meniskovom modifikovaná (m-AgSAE).[28] Pri porovnaní s klasickými ortuťovými elektródami (DME a HDME) si amalgámové elektródy ponechávajú výhodu v podobe vysokého prepätia vodíku a širokého potenciálového okna v oblasti negatívnych potenciálov. Podobnosť ortuťových a amalgámových elektród potvrdzujú zhodné potenciály pík skúmaných látok. Prípadné rozšírenie možností merania spočíva v príprave amalgámu s kovom, ktorý reaguje na daný analyt odlišne od ortuti.[29] Ako najlepšie aplikovateľné sa ukázali meniskom modifikované amalgámové elektródy. Výhody oproti ortuti majú v prípadoch, kde je nutná manipulácia s elektródou, v prietokových a chromatografických metódach, sú mechanicky odolné a jednoduché k manipulácii .[30]

## 2. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

### 2.1. Reagencie

Zásobný roztok cypermethrinu (alpha-cypermethrin; 97,5 %; Dr. Ehrenstorfer GmbH) o koncentrácii  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  bol pripravený rozpustením 4,16 mg v 10 ml methanolu. Zásobný roztok deltamethrinu (99,5 %; Dr. Ehrenstorfer GmbH) o koncentrácii  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  bol pripravený rozpustením 5,05 mg v 10 ml methanolu alebo dimethylformamidu. Roztoky o nižších koncentráciách boli pripravené presným riedením zásobného roztoku methanolom alebo dimethylformamidom (Lach-ner).

Zásobný roztok difenzoquatu (99,9 %; Sigma Aldrich) o koncentrácii  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  bol pripravený rozpustením 3,60 mg v 10 ml deionizovanej vody. Roztoky o nižších koncentráciách boli pripravené presným riedením zásobného roztoku deionizovanou vodou.

Všetky roztoky boli uchovávané v tme za laboratórnej teploty.

Ďalšie použité chemikálie: kyselina fosforečná (85 %) a kyselina octová (99 %) – čistota p.a., Penta; hydroxid sodný, chlorid draselný, kyselina boritá – čistota p.a., Lach-ner; tetrabutylamonium chlorid – čistota p.a., Sigma Aldrich.

Britton-Robinsonove pufrý o príslušnom pH boli pripravené zmiešaním  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  NaOH s roztokom obsahujúcim kyseliny fosforečnú, octovú a boritú, každú s koncentráciou  $0,04 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Presná hodnota pH bola meraná digitálnym pH-metrom Jenway 3510. pH-meter bol kalibrovaný štandardnými vodnými puframi za laboratórnej teploty.

Pri meraniach so želatínou bol pripravený roztok pufru o danom pH, do ktorého boli pridané cca 2 kvapky 0,5% roztoku želatíny na 10 ml pufru.

Na prípravu všetkých roztokov bola používaná deionizovaná voda. Všetky roztoky boli uchovávané v sklenených nádobách.

Pitná voda bola odobraná dňa 15. 5. 2013 v miestnosti 114A na Katedre analytickej chemie, Hlavova 8, 128 43 Praha 2. Riečna voda bola odobraná z Vltavy na Rašínovom nábřeží, Praha 2 dňa 16. 5. 2013.

## 2.2. Aparatúra

Pri všetkých stanoveniach bola použitá zostava Eco-Tribo Polarograph so softwarom Polar Pro verzia 5.1., firma Polaro-Sensors, Praha. Software pracoval v operačnom systéme Windows XP.

Merania boli prevedené v trojelektrodovom zapojení. Ako referentná bola použitá argentchloridová elektróda ( $3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ KCl}$ , Elektrochemické detektory, Turnov), ako pomocná bola použitá platinová elektróda.

Pracovné elektródy boli použité dve: meniskom modifikovaná strieborná pevná amalgámová elektróda o priemere 0,5 mm (výrobné číslo 2-05-19, Eco-Trend Plus, Praha) a visiaca kvapková ortuťová elektróda (Polaro-Sensors, Praha).

Pri technike DPV boli na elektródy vkladané pulzy o šírky 100 ms a modulačnej amplitúde  $-50 \text{ mV}$  pri rýchlosti nárastu potenciálu  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

V rámci merania boli s m-AgSAE prevedené operácie, ktorými sa obnovoval povrch elektródy [31]:

-amalgamácia: Ponorenie elektródy do kvapalnej ortuti na asi 15 s, čím sa obnovil ortuťový meniskus. Amalgamácia bola prevedená vždy asi po týždni alebo po dlhodobom prerušení práce.

-elektrochemická aktivácia: Aktivácia bola prevádzaná v roztoku  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ KCl}$ , ktorý nebol prebublávaný dusíkom, vložením napätia  $-2,2 \text{ V}$  po dobu 300 s. Pri aktivácii dochádza k elektrochemickému čisteniu povrchu elektródy. Aktivácia bola prevedená vždy po amalgamácii, pri pasivácii povrchu elektródy a pri prerušení práce po dobu dlhšiu ako jedna hodina.

-regenerácia: Skokové striedanie kladnejšieho konštantného potenciálu  $E_{\text{reg1}}$  a zápornejšieho konštantného potenciálu  $E_{\text{reg2}}$  v intervaloch 0,1 s po dobu 30 s. Regenerácia vždy končila pri zápornejšom potenciáli.

## 2.3. Pracovné postupy

Pri voltametrických meraniach bolo do odmernej banky odpipetované príslušné množstvo študovanej látky, methanol, príp. dimethylformamid v daných pomeroch a doplnené BR pufrom do 10 ml.



Pri meraniach s reálnymi matricami (pitnou a riečnou vodou) bolo do odmernej nádoby odpipetovaných 9 ml vzorku vody so zadanou koncentráciou študovanej látky a doplnené na 10 ml roztokom BR pufru.

Takto pripravený roztok bol prevedený do polarografickej nádoby a zbavený rozpusteného kyslíku prebublávaním dusíkom po dobu 5 minút. Potom bolo prevedené príslušné meranie voltametrickej krivky. Pred každým ďalším meraním bol roztok prebublávaný dusíkom po dobu asi 20 – 30 s. Všetky krivky boli merané minimálne trikrát a štatisticky vyhodnotené. Všetky merania boli prevedené pri laboratórnej teplote.

Medza stanoviteľnosti sa vypočítala nasledovne: opakovaným (dvadsaťnásobným) meraním pri vhodnej nízkej koncentrácii sa určila jeho smerodajná odchýlka  $s_{Ip}$ . Koncentrácia bola vypočítaná ako 10-násobok smerodajnej odchýlky vydelená príslušnou smernicou kalibračnej priamky.[32]

Lineárny dynamický rozsah bol určený na základe rovnice:

$$k = \frac{\log|\bar{I}_p - b| - \log|a|}{\log|c|}$$

kde platí lineárna závislosť priemernej hodnoty prúdu  $\bar{I}_p$  pri koncentrácii  $c$  so smernicou  $a$  a úsekom  $b$ :  $\bar{I}_p = a \cdot c + b$ . Koeficient  $k$  bol určený pre celý koncentračný rozsah. Lineárny dynamický rozsah bol určený pre koncentrácie u ktorých je  $k$  medzi hodnotami 0,95 – 1,05, čo odpovedá 5% tolerancii.[33]

Štatistické vyhodnotenie a výpočty boli spracované pomocou programu Microsoft Excel, grafy boli skonštruované pomocou programu Origin Pro 8. Do grafu boli vynášané chybové úsečky odpovedajúce intervalu spoľahlivosti na hladine významnosti 0,05.

### 3. STANOVENIE CYPERMETHRINU A DELTAMETHRINU

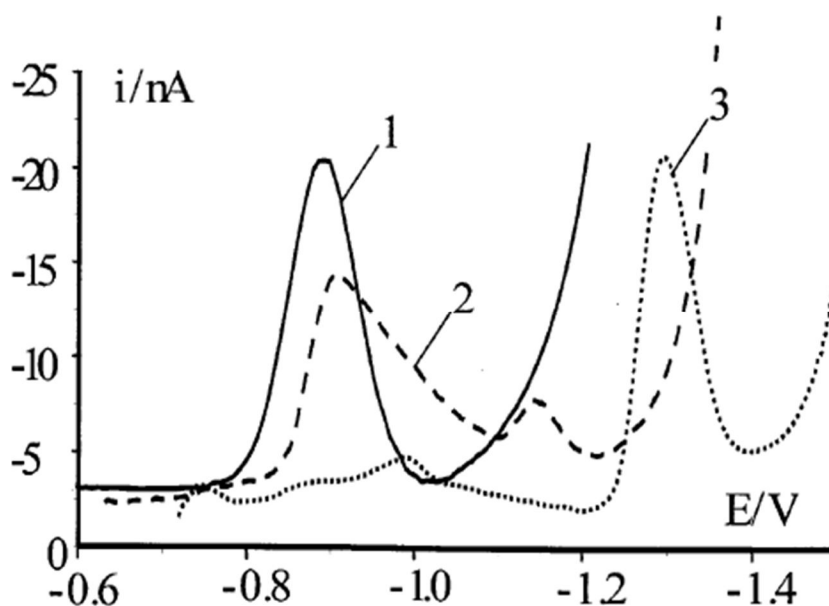
Pri voltametrickom stanovení cypemethrinu sa najprv uskutočnilo meranie v BR pufrí pri pH 4 a v 50% vodnom roztoku methanolu. Toto meranie neprineslo žiaden signál.

Neskôr sa zreprodukovali podmienky z článku [13] a to hodnotou pH 2 a prítomnosťou TBAC ( $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) v roztoku methanolu a vody. Obsah methanolu v roztoku bol vyšší (70 % resp. 60 % oproti 30 %), čo bolo spôsobené zlou rozpustnosťou cypermethrinu vo vyšších koncentráciách, pri ktorých prebiehali tieto merania. Meranie sa najskôr previedlo na m-AgSAE a potom na HDME, čím sa dosiahli totožné podmienky ako v uvedenom článku. Obe merania neposkytli žiaden signál cypermethrinu. Porovnanie mojich výsledkov a výsledkov dosiahnutých v spomenutom článku je zobrazené na obr. 1 a 2.

Rovnaké podmienky na HDME sa použili pri stanovení deltamethrinu, ktorých výsledkom boli signály pri potenciáloch  $-300 \text{ mV}$  a  $-1100 \text{ mV}$ . Pri znížení koncentrácie deltamethrinu a znížením obsahu methanolu na 40%, látka dávala signál pri potenciáloch  $-900 \text{ mV}$  a  $-300 \text{ mV}$ , ktorý bol prekrytý signálom základného elektrolytu. Porovnanie mojich výsledkov a výsledkov dosiahnutých v spomenutom článku je zobrazené na obr. 3 – 5. Následné meranie pri ktorom bola elektróda zamenená za m-AgSAE pri vyššom obsahu methanolu (70 %) neposkytlo žiaden signál (obr. 6). Vzhľadom k cieľu práce, stanoveniu deltamethrinu, resp. cypermethrinu na m-AgSAE sa nepotvrdil predpoklad, že tieto látky sa dajú za daných podmienok voltametricky stanoviť.

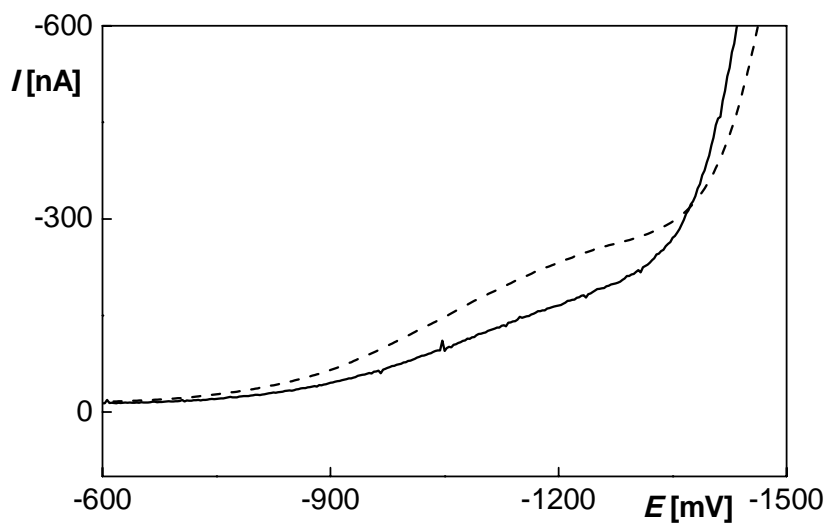
Ďalšie merania s deltamethrinom sa uskutočnili na základe článku [12]. Reakčné podmienky neboli presne špecifikované a preto sa uskutočnilo niekoľko meraní v snahe ich odhadnúť. Pri známom pH 2, elektróde HDME (na rozdiel od DME, na ktorej sa meralo v článku) a meracej technike DPV bolo nutné odhadnúť obsah dimethylformamidu v základnom elektrolyte. Merania sa uskutočnili v prostredí dimethylformamidu (10 %) a methanolu (20 %), roztok analytu bol pridaný v methanole. Následne sa meranie uskutočnilo v prostredí 90% vodného roztoku dimethylformamidu (štandardný roztok bol pripravený v DMF). Obe merania neposkytli žiaden signál. Porovnanie mojich výsledkov a výsledkov dosiahnutých v spomenutom článku za čiastočne neznámych podmienok je zobrazené na obr. 7 a 8 (na obr. 7 je polarografická krivka meraná pri pH 4, pri pH 2 bol v článku uvedený potenciál píku rovný  $-0,69 \text{ V}$ ). V danom článku boli merania uskutočnené aj technikou CV, ich zreprodukovaním bol výsledkom žiaden signál. Predpoklad, že deltamethrin sa bude možné stanoviť pri vyššie spomenutých podmienkach sa nepotvrdil.

Výsledkom týchto meraní pri podmienkach zreprodukovaných z predošlých prác je nemožnosť stanovenia deltamethrinu a cypermethrinu na m-AgSAE za týchto podmienok. U deltamethrinu sa z uskutočnených meraní dá usúdiť, že príčinou je materiál elektródy, pretože za rovnakých podmienok HDME deltamethrin detegovala a naopak m-AgSAE deltamethrin nedetegovala. U cypermethrinu sa z uskutočnených meraní nedá posúdiť jednoznačná príčina.



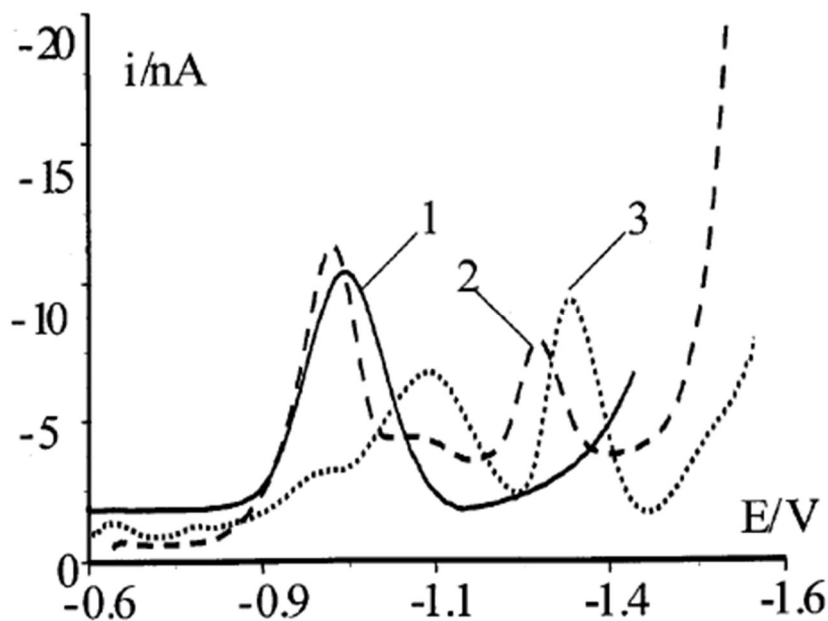
Obr. 1

Voltamogramy cypermethrinu s koncentráciou  $4,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  merané technikou DPV na HDME v 30% roztoku methanolu v prostredí roztoku TBAC ( $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) a BR pufru rôznom pH (pH=2 krivka 1, pH=8 krivka 2, pH=11 krivka 3) prevzané z [13].



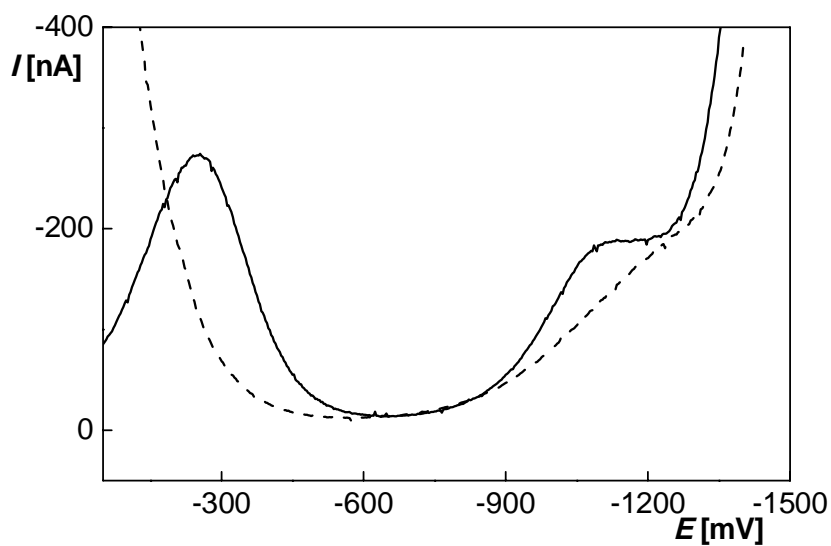
Obr. 2

Voltamogramy cypermethrinu s koncentráciou  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , merané technikou DPV na HDME v 70% roztoku methanolu v prostredí BR pufru o pH 2 a roztoku TBAC ( $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ). Čiarkovaná krivka odpovedá základnému elektrolytu, plná krivka odpovedá meranému vzorku.



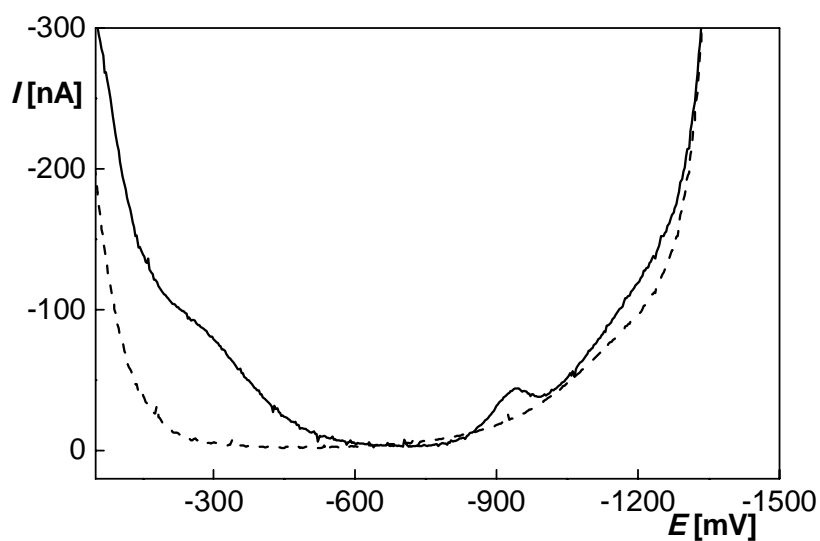
Obr. 3

Voltamogramy deltamethrinu s koncentráciou  $3,96 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \Gamma^{-1}$  merané technikou DPV na HDME v 30% roztoku methanolu v prostredí roztoku TBAC ( $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \Gamma^{-1}$ ) a BR pufru rôznom pH (pH=2 krivka 1, pH=8 krivka 2, pH=11 krivka 3) prevzané z [13].



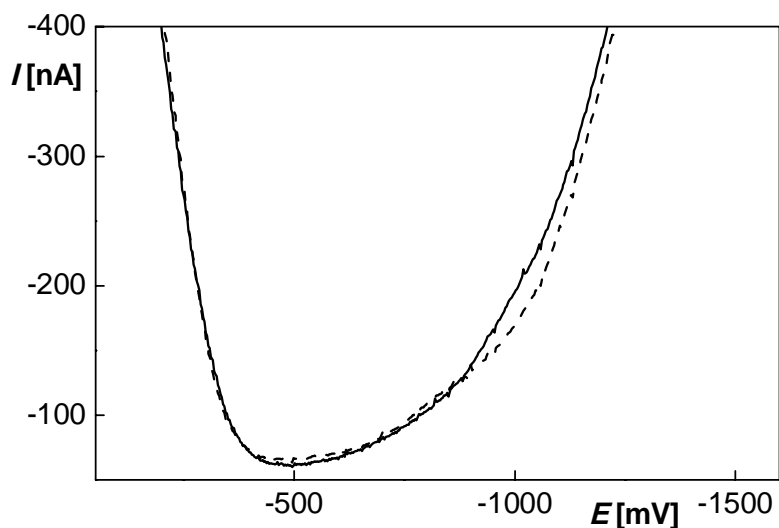
Obr. 4

Voltamogramy deltamethrinu s koncentráciou  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \Gamma^{-1}$  merané technikou DPV na HDME v 70% roztoku methanolu v prostredí BR pufru o pH 2 a roztoku TBAC ( $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \Gamma^{-1}$ ). Čiarkovaná krivka odpovedá základnému elektrolytu, plná krivka odpovedá meranému vzorku.



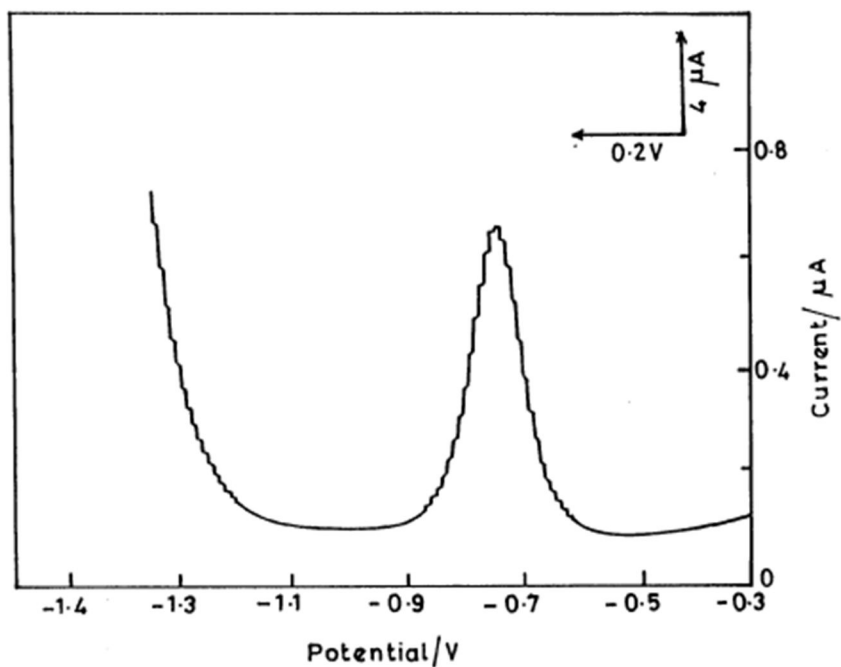
Obr. 5

Voltamogramy deltamethrinu s koncentráciou  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \Gamma^{-1}$  merané technikou DPV na HDME v 40% roztoku methanolu v prostredí BR pufru o pH 2 a roztoku TBAC ( $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \Gamma^{-1}$ ). Čiarkovaná krivka odpovedá základnému elektrolytu, plná krivka odpovedá meranému vzorku.



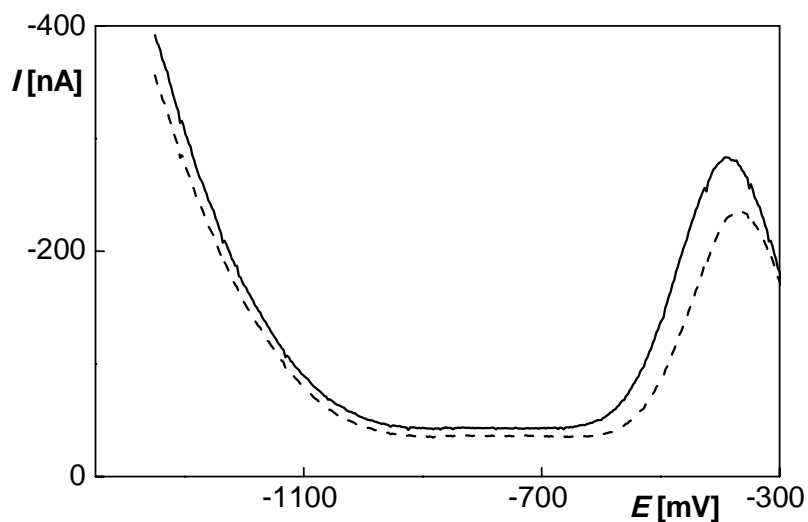
Obr. 6

Voltamogram deltamethrinu s koncentráciou  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \Gamma^{-1}$  merané technikou DPV na m-AgSAE v 70% roztoku methanolu v prostredí BR pufru o pH 2 a roztoku TBAC ( $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \Gamma^{-1}$ ). Čiarkovaná krivka odpovedá základnému elektrolytu, plná krivka odpovedá meranému vzorku.



Obr. 7

Voltamogram deltamethrinu s koncentráciou  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  merané technikou DPP na DME v roztoku dimethylformamidu a pufru o  $\text{pH}=4$ , pri dobe kvapky 2 s a modulačnej amplitúde  $-50 \text{ mV}$  prevzané z [12].



Obr. 8

Voltamogram deltamethrinu s koncentráciou  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  merané technikou DPV na HDME v 90% roztoku dimethylformamidu v prostredí BR pufru o  $\text{pH} 2$ . Čiarkovaná krivka odpovedá základnému elektrolytu, plná krivka odpovedá meranému vzorku.

## 4. STANOVENIE DIFENZOQUATU

### 4.1. Vplyv pH

Vplyv pH na správanie difenzoquatu pri DPV na m-AgSAE bol sledovaný v rozmedzí pH 2 – 12 v prostredí BR pufru. Koncentrácia difenzoquatu bola  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Pík difenzoquatu nebol pozorovateľný pri pH menšom ako 8. Zaznamenané voltametrické krivky sú zobrazené na obr. 9.

Zistené závislosti veľkosti prúdu píku  $I_p$  a potenciálu píku  $E_p$  na pH sú zosumarizované na obr. 10. Hodnoty  $I_p$  a  $E_p$  sa vzťahujú k prvému píku. Z meraní vyplýva, že polovlnový potenciál difenzoquatu nezávisí na hodnote pH. Na prúd píku mal vplyv okraj potenciálového okna základného elektrolytu, ktorý pri pH menšom ako 10 značne prekrýval pík difenzoquatu.

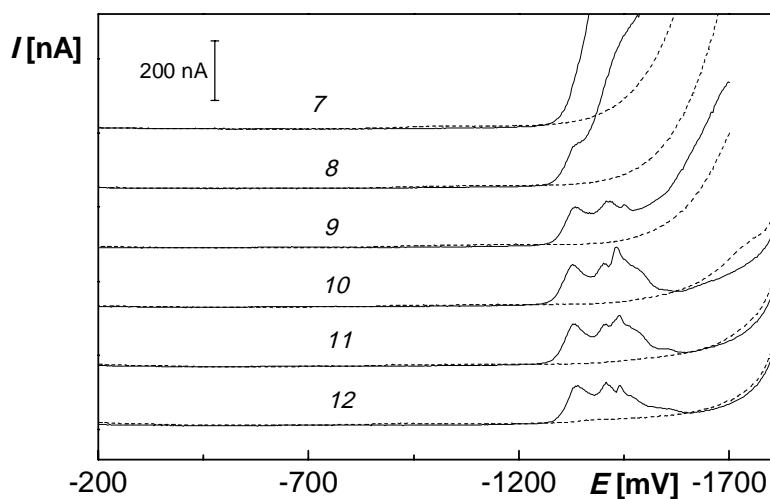
Za optimálne podmienky bolo zvolené prostredie BR pufru o pH 11, v ktorom sa merali koncentračné závislosti.

Opakovaným meraním za týchto podmienok bola sledovaná stabilita veľkosti signálu prvého píku bez regenerácie povrchu elektródy. Po aktivácii elektródy bolo prevedených 20 za sebou idúcich meraní pri koncentrácii  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Vývoj výšky prvého píku bol premeraný s prijateľným rozptylom výsledkov (RSD=3%) a bez významného trendu poklesu alebo rastu píku.

Následne bolo prevedené meranie technikou DCV, na základe ktorého bolo množstvo píkov za voltametrickou vlnou difenzoquatu vyhodnotených ako vírivé maximá. Voltametrické meranie s povrchovo aktívnou látkou, želatínou, poskytovalo len jeden pík. Názorné porovnanie voltametrických kriviek je zobrazené na obr. 11.

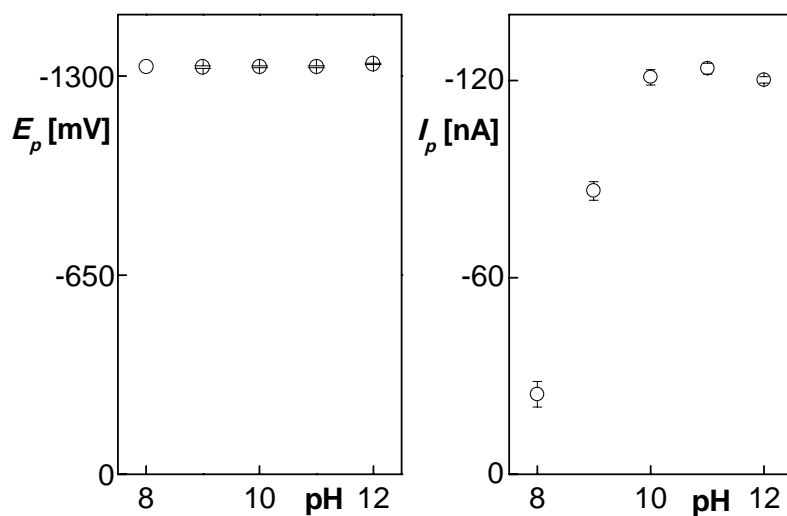
Toto zistenie sa zhoduje s výsledkami uvedenými v [24]. K eliminácii vírivých maxím bolo v citovanom článku použité nevodné prostredie metanolu alebo acetonitrilu. V tejto práci prídanie želatíny navyše umožnilo stanovenie difenzoquatu aj vo vodnom prostredí.





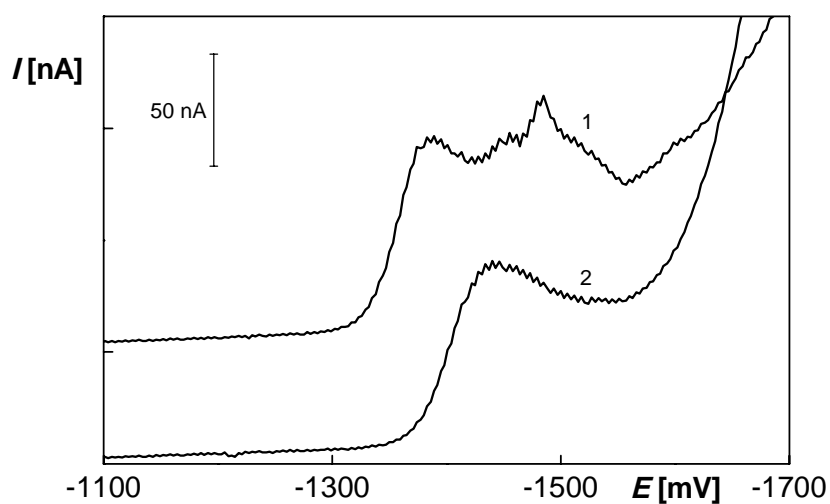
Obr. 9

Voltamogramy difenzoquatu s koncentráciou  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , merané technikou DPV na m-AgSAE v prostredí BR pufru o rôznom pH. Číslo nad krivkou udáva hodnotu pH, čiarkovaná krivka odpovedá základnému elektrolytu, plná krivka odpovedá meranej látke.



Obr. 10

Závislosti veľkosti prúdu  $I_p$  (A) a potenciálu prvého píku  $E_p$  (B) na pH, s koncentráciou difenzoquatu  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , merané technikou DPV na m-AgSAE v prostredí BR pufru o rôznom pH.



Obr. 11

Voltamogramy difenozoquatu s koncentráciou  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , merané technikou DCV na m-AgSAE v prostredí BR pufru o pH 11. Krivka 1 odpovedá meraniu bez prídavku želatíny, krivka 2 odpovedá meraniu s prídavkom želatíny.

## 4.2. Stanovenie v destilovanej vode bez prídavku želatíny

Kalibračné závislosti v rádoch  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$  a  $10^{-7}$  mol·l<sup>-1</sup> boli premerané bez prídavku želatíny za predpokladu, že vírivé maximá sa eliminujú pri nižších koncentráciách analytu.

Kalibračná závislosť v rozmedzí  $2 \cdot 10^{-5}$  –  $1 \cdot 10^{-4}$  mol·l<sup>-1</sup> je ovplyvnená zväčšujúcim sa počtom pík (vírivých maxím) zo zvyšujúcou sa koncentráciou. Namerané krivky sú zobrazené na obr. 12. Bol vyhodnotený prúd prvého píku pri potenciáli – 1,34 V, závislosť na koncentrácii je lineárna (obr. 13) a parametre závislosti sú uvedené v tab. 4.

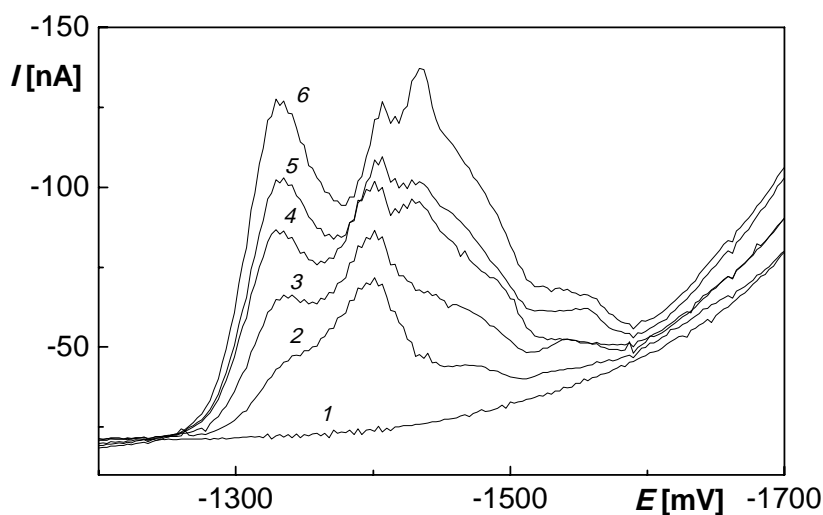
Kalibračná závislosť difenzoquatu pri koncentráciách  $2 \cdot 10^{-6}$  –  $1 \cdot 10^{-5}$  mol·l<sup>-1</sup> poskytla v celom rozsahu koncentracii jeden pík pri potenciáli – 1,41 V, inom ako pri vyššej koncentrácii (obr. 14). Z kalibračného grafu (obr. 15) je zrejmé, že daná závislosť nie je lineárna.

V prípade stanovenia difenzoquatu v koncentračnom ráde  $10^{-7}$  mol·l<sup>-1</sup> sú hodnoty prúdov píku značne rozptýlené, prúd bolo možné odčítať len pri troch najvyšších koncentráciách, a akákoľvek kalibračná závislosť by bola nepresná (obr. 16 a 17)

Kalibračné závislosti difenzoquatu bez prídavku želatíny boli celkovo zhodnotené ako neuspokojivé. Predpoklad eliminácie vírivých maxím pri nižších koncentráciách difenzoquatu sa síce potvrdil ale koncentračné závislosti sú nelineárne. Preto sa pristúpilo k meraniu kalibračných závislostí za prídavku želatíny.

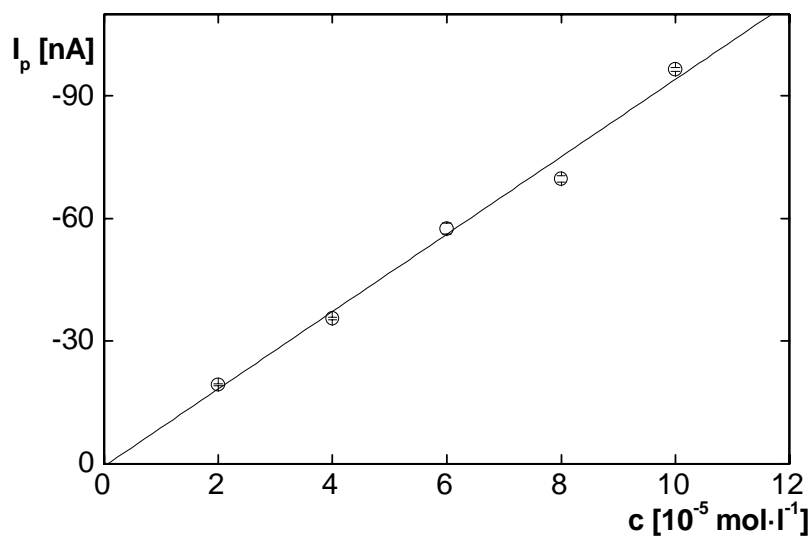
Tab. 4: Parametre kalibračných závislostí difenzoquatu v destilovanej vode bez želatíny

$c$ [mol·l <sup>-1</sup> ]	Smernica [nA·l·mol <sup>-1</sup> ]	Úsek [nA]	korelačný koeficient	LOD [mol·l <sup>-1</sup> ]
$2 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$	$-0,95 \cdot 10^6$	0,68	-0,9973	—



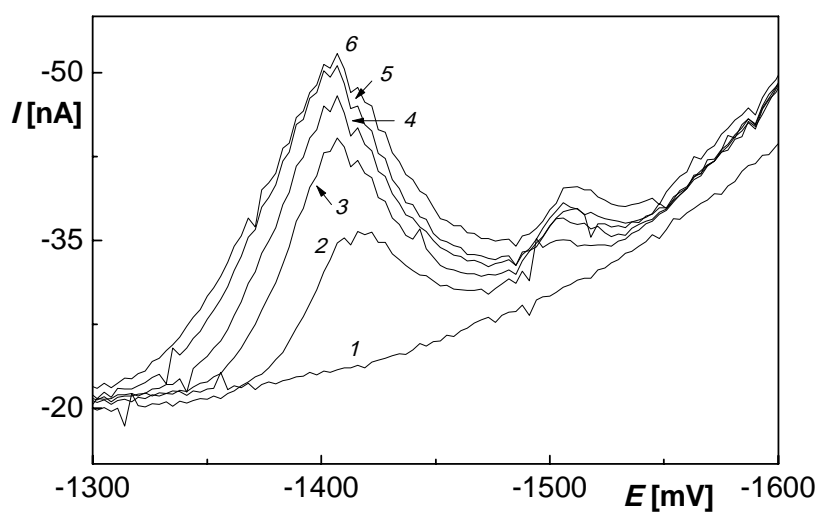
Obr. 12

Voltamogramy difenzoquatu merané technikou DPV na m-AgSAE v prostredí BR pufru o pH 11 pri koncentráciách difenzoquatu  $c = 0$  (1);  $2 \cdot 10^{-5}$  (2);  $4 \cdot 10^{-5}$  (3);  $6 \cdot 10^{-5}$  (4);  $8 \cdot 10^{-5}$  (5);  $1 \cdot 10^{-4}$  (6)  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .



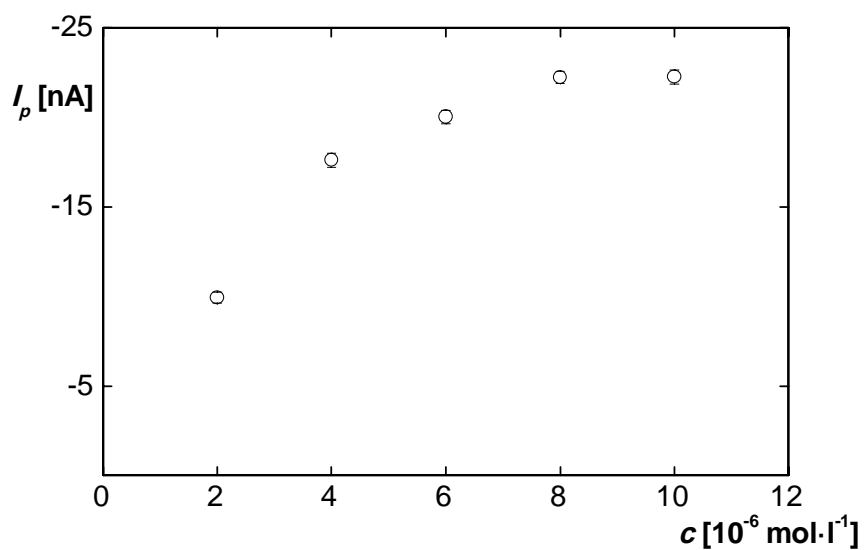
Obr. 13

Závislosť prúdu píku  $I_p$  na koncentrácii difenzoquatu v koncentračnom rozmedzí  $2 \cdot 10^{-5}$  až  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  merané technikou DPV na m-AgSAE v prostredí BR pufru o pH 11.



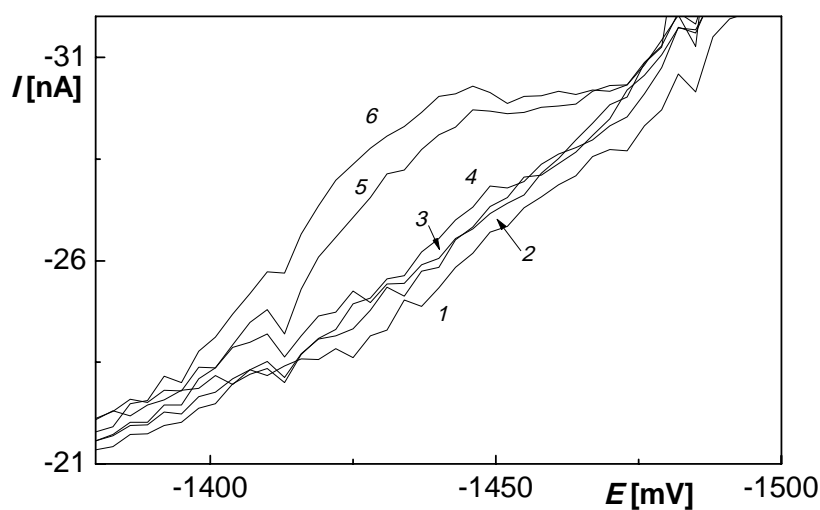
Obr. 14

Voltamogramy difenzoquatu merané technikou DPV na m-AgSAE v prostredí BR pufru o pH 11 pri koncentráciách difenzoquatu  $c = 0$  (1);  $2 \cdot 10^{-6}$  (2);  $4 \cdot 10^{-6}$  (3);  $6 \cdot 10^{-6}$  (4);  $8 \cdot 10^{-6}$  (5);  $1 \cdot 10^{-5}$  (6)  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .



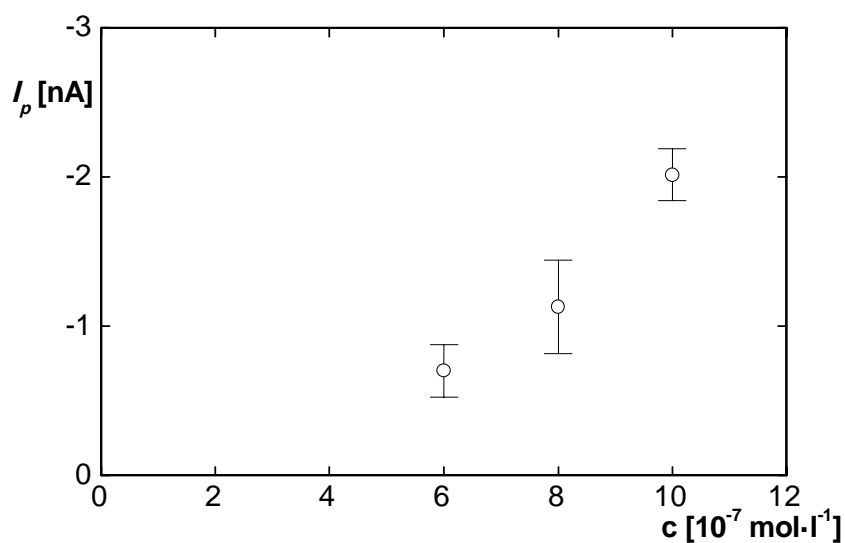
Obr. 15

Závislosť prúdu píku  $I_p$  na koncentrácii difenzoquatu v koncentračnom rozmedzí  $2 \cdot 10^{-6}$  až  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  merané technikou DPV na m-AgSAE v prostredí BR pufru o pH 11.



Obr. 16

Voltamogramy difenozoquatu merané technikou DPV na m-AgSAE v prostredí BR pufru o pH 11 pri koncentráciách difenozoquatu  $c = 0$  (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)  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .



Obr. 17

Závislosť prúdu piku  $I_p$  na koncentrácii difenozoquatu v koncentračnom rozmedzí  $2 \cdot 10^{-7}$  až  $1 \cdot 10^{-6}$   $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  merané technikou DPV na m-AgSAE v prostredí BR pufru o pH 11.

### 4.3. Stanovenie v destilovanej vode so želatínou

Kalibračné závislosti pre koncentrácie  $2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  boli premerané s prídavkom želatíny. V celom rozsahu koncentrácií látka poskytovala jeden pík.

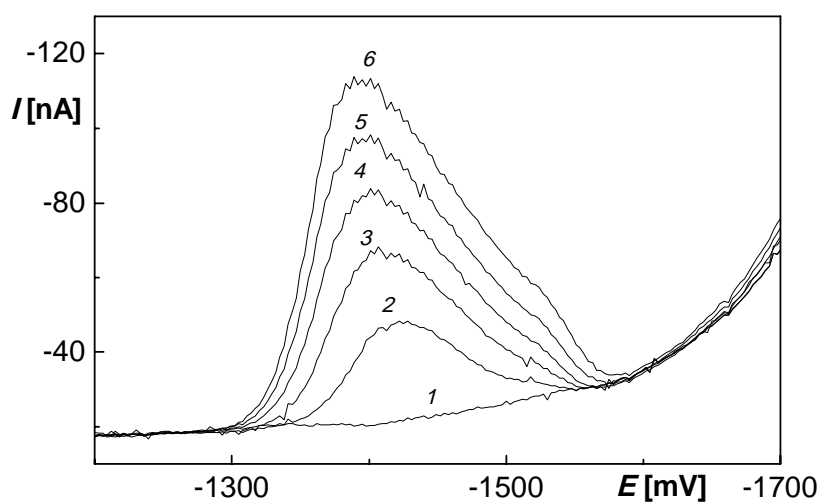
Pri koncentrácii difenzoquatu v rozmedzí  $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  (obr. 18 a 19),  $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  (obr. 20 a 21) a  $2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  (obr. 22 a 23) je kalibračná závislosť lineárna. Parametre závislostí sú zhrnuté v tab. 5. Smernica a úsek závislostí sa u vyšších koncentrácií podstatne menia preto bol určený lineárny dynamický rozsah, ktorého parametre sú špecifikované v poslednom riadku tab. 5. Limit stanoviteľnosti bol spočítaný na základe opakovaných meraní voltametrických kriviek pri koncentrácii  $6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

Pridaním želatíny sa vyhodnotenie voltametrických kriviek značne zjednodušilo, látka poskytovala jediný pík a samotná koncentračná závislosť na veľkosti prúdu píku má lineárny dynamický rozsah v rozmedzí  $6,1 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  a preto sa pokračovalo v meraní v tomto prostredí so želatínou aj pri stanovení v pitnej a riečnej vode.

Pri meraní kalibračných závislostí dochádzalo k zmene potenciálu píku. Pri opakovaných meraniach koncentrácie  $6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  sa potenciál píku s počtom meraní nemení, čo vylučuje možnosť nestálosti elektródy. Z kalibračných grafov je zrejmy posun píku k negatívnejším potenciálom so znižujúcou sa koncentráciou, pravdepodobne v dôsledku vplyvu vírivých maxím na potenciál píku pri vyšších koncentráciách.

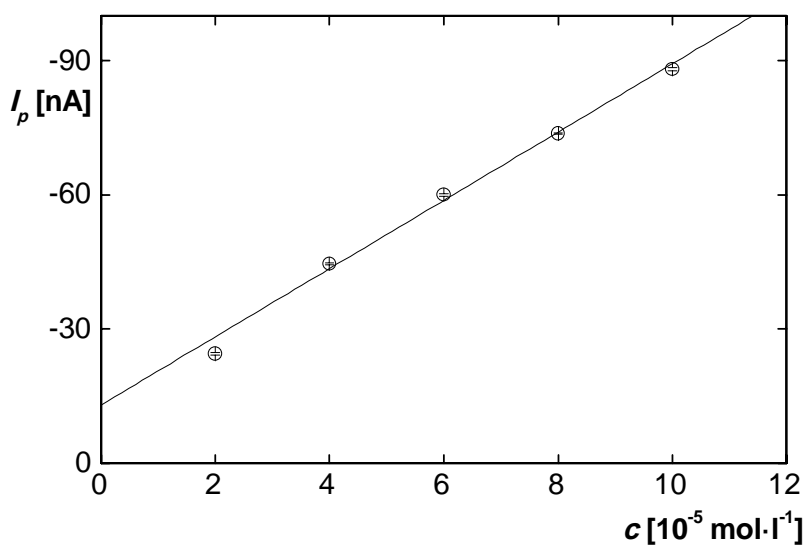
Tab. 5: Parametre kalibračných závislostí difenzoquatu v destilovanej vode so želatínou

$c$ [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]	Smernica [ $\text{nA} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	Úsek [nA]	korelačný koeficient	LOD [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]
$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$	$-0,76 \cdot 10^6$	-13,0	-0,9969	—
$2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$	$-1,50 \cdot 10^6$	-1,71	-0,9996	—
$2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$	$-1,48 \cdot 10^6$	0,02	-0,9880	$6,1 \cdot 10^{-7}$
$6,1 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-5}$	$-1,70 \cdot 10^6$	-0,20	-0,9951	$6,1 \cdot 10^{-7}$



Obr. 18

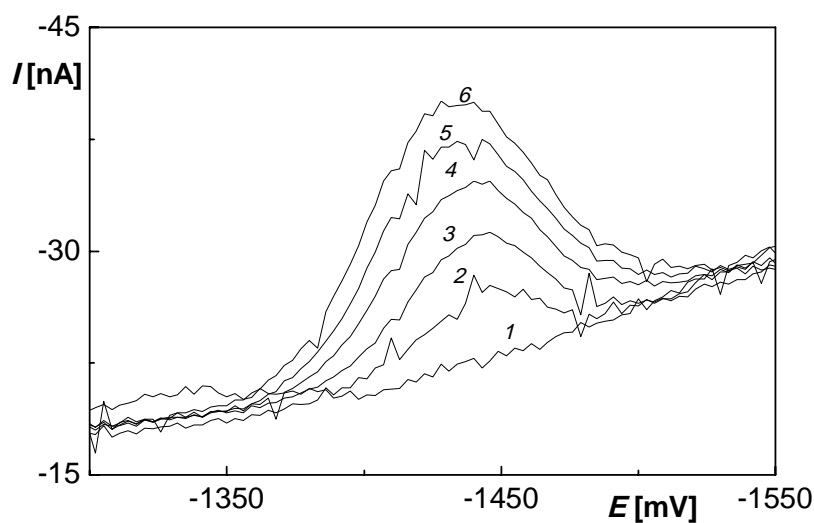
Voltamogramy difenozoquatu merané technikou DPV na m-AgSAE v prostredí želatíny a BR pufru o pH 11 pri koncentráciách difenozoquatu  $c = 0$  (1);  $2 \cdot 10^{-5}$  (2);  $4 \cdot 10^{-5}$  (3);  $6 \cdot 10^{-5}$  (4);  $8 \cdot 10^{-5}$  (5);  $1 \cdot 10^{-4}$  (6) mol·l<sup>-1</sup>.



Obr. 19

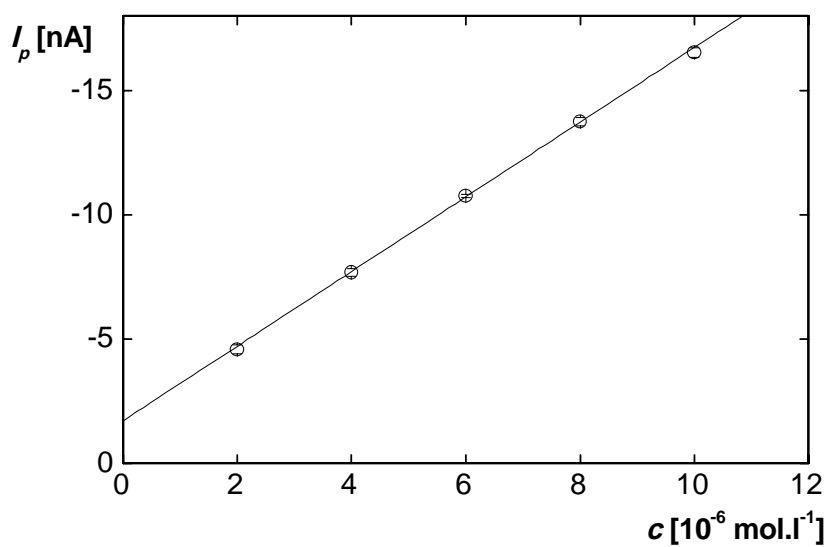
Závislosť prúdu píku  $I_p$  na koncentrácii difenozoquatu v koncentračnom rozmedzí  $2 \cdot 10^{-5}$  až  $1 \cdot 10^{-4}$  mol·l<sup>-1</sup> merané technikou DPV na m-AgSAE v prostredí želatíny a BR pufru o pH 11.





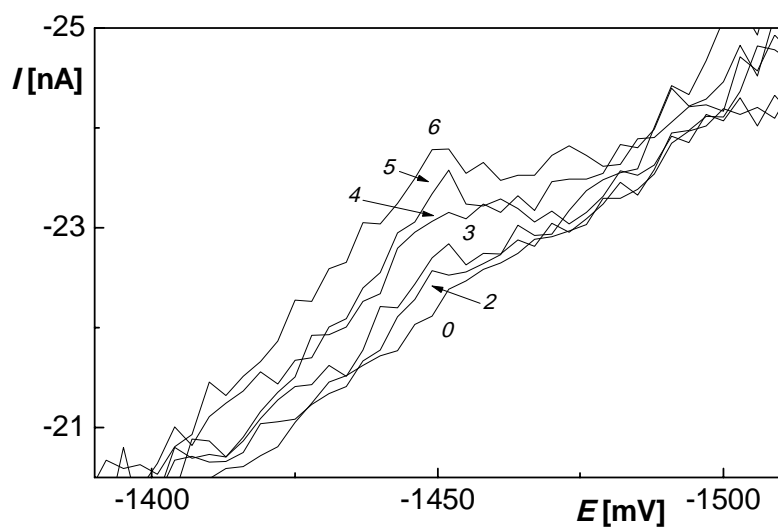
Obr. 20

Voltamogramy difenozoquatu merané technikou DPV na m-AgSAE v prostredí želatíny a BR pufru o pH 11 pri koncentráciách difenozoquatu  $c = 0$  (1);  $2 \cdot 10^{-6}$  (2);  $4 \cdot 10^{-6}$  (3);  $6 \cdot 10^{-6}$  (4);  $8 \cdot 10^{-6}$  (5);  $1 \cdot 10^{-5}$  (6) mol $\cdot$ l $^{-1}$ .



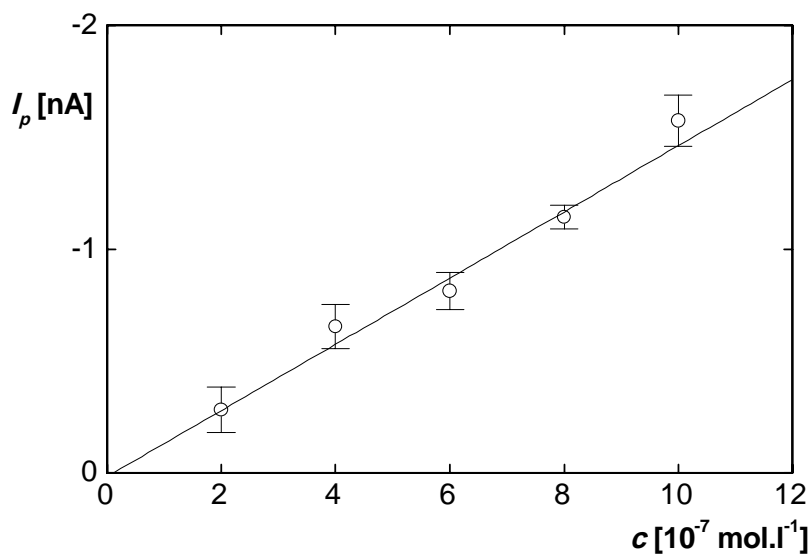
Obr. 21

Závislosť prúdu píku  $I_p$  na koncentrácii difenozoquatu v koncentračnom rozmedzí  $2 \cdot 10^{-6}$  až  $1 \cdot 10^{-5}$  mol $\cdot$ l $^{-1}$  merané technikou DPV na m-AgSAE v prostredí želatíny a BR pufru o pH 11.



Obr. 22

Voltamogramy difenzoquatu merané technikou DPV na m-AgSAE v prostredí BR pufru o pH 11 pri koncentráciách difenzoquatu  $c = 0$  (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<sup>-1</sup>.



Obr. 23

Závislosť prúdu píku  $I_p$  na koncentrácii difenzoquatu v koncentračnom rozmedzí  $2 \cdot 10^{-7}$  až  $1 \cdot 10^{-6}$  mol·l<sup>-1</sup> merané technikou DPV na m-AgSAE v prostredí želatíny a BR pufru o pH 11.

#### 4.4. Stanovenie difenzoquatu v pitnej vode

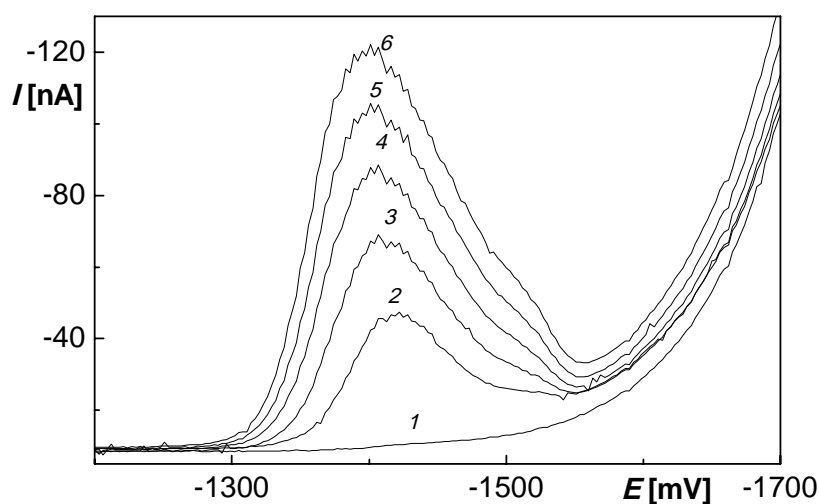
Kalibračné závislosti pre koncentrácie  $2 \cdot 10^{-5} - 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  boli premerané v pitnej vode s prídavkom želatíny. V celom rozsahu látka poskytovala jeden pík.

Pri koncentrácii difenzoquatu v rozmedzí  $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  (obr. 24 a 25),  $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  (obr. 26 a 27) a  $2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  (obr. 28 a 29) je kalibračná závislosť lineárna. Parametre závislostí sú zhrnuté v tab. 6. Smernica a úsek závislostí sa u vyšších koncentracií podstatne menia preto bol určený lineárny dynamický rozsah, ktorého parametre sú špecifikované v poslednom riadku tab. 6. Limit stanoviteľnosti bol spočítaný na základe opakovaných meraní voltametrických kriviek pri koncentrácii  $4 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

Limit stanoviteľnosti je nižší ako pri stanovení v destilovanej vode, čoho príčinou je pravdepodobne zriedenie základného elektrolytu, BR pufru so želatínou. Kalibračná závislosť má lineárny dynamický rozsah prakticky totožný so stanovením v destilovanej vode.

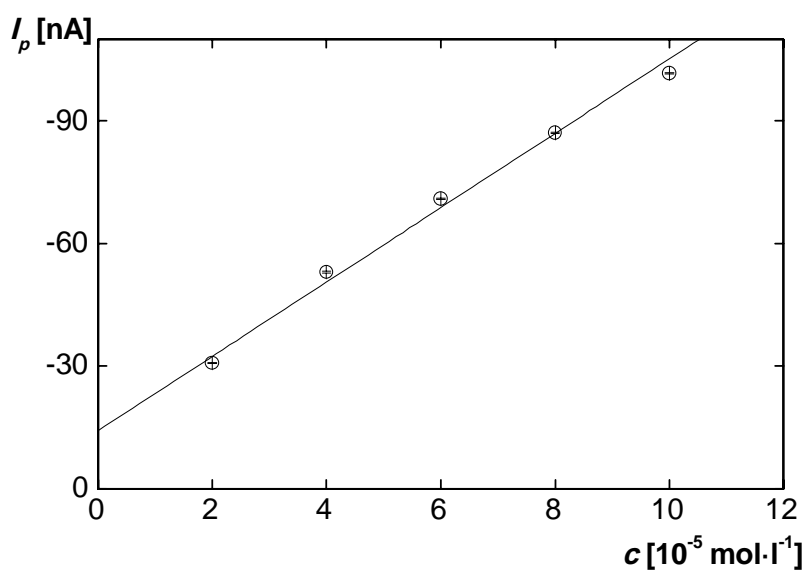
Tab. 6: Parametre kalibračných závislostí difenzoquatu v pitnej vode

$c$ [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]	Smernica [ $\text{nA} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	Úsek [ $\text{nA}$ ]	korelačný koeficient	LOD [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]
$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$	$-0,91 \cdot 10^6$	-14,2	-0,9969	—
$2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$	$-1,96 \cdot 10^6$	-1,16	-0,9993	—
$2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$	$-2,81 \cdot 10^6$	0,20	-0,9974	$3,4 \cdot 10^{-7}$
$3,4 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-5}$	$-1,99 \cdot 10^6$	-0,70	-0,9986	$3,4 \cdot 10^{-7}$



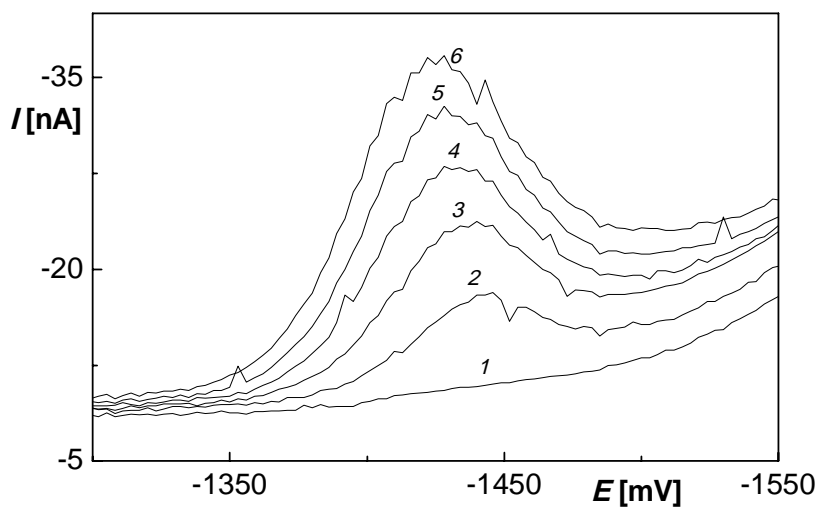
Obr. 24

Voltamogramy difenozoquatu merané technikou DPV na m-AgSAE v prostredí želatíny a BR pufru o pH 11 v pitnej vode pri koncentráciách difenozoquatu  $c = 0$  (1);  $2 \cdot 10^{-5}$  (2);  $4 \cdot 10^{-5}$  (3);  $6 \cdot 10^{-5}$  (4);  $8 \cdot 10^{-5}$  (5);  $1 \cdot 10^{-4}$  (6)  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .



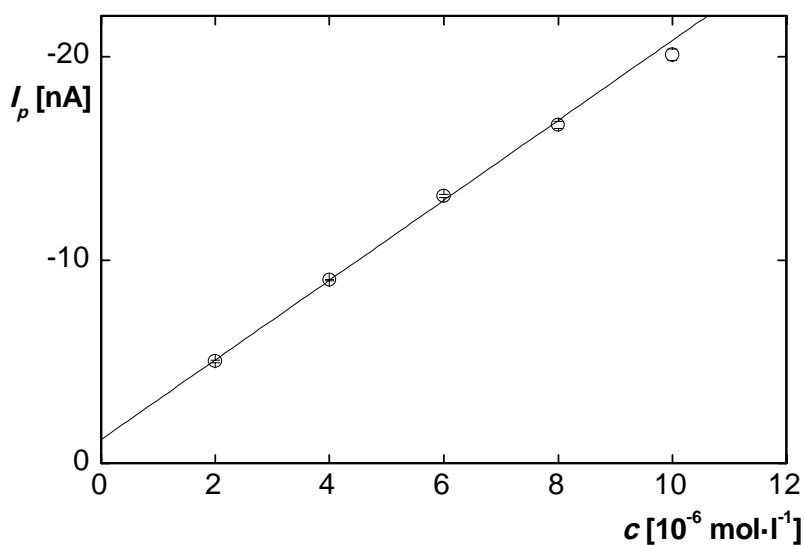
Obr. 25

Závislosť prúdu píku  $I_p$  na koncentrácii difenozoquatu v koncentračnom rozmedzí  $2 \cdot 10^{-5}$  až  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  merané technikou DPV na m-AgSAE v prostredí želatíny a BR pufru o pH 11 v pitnej vode.



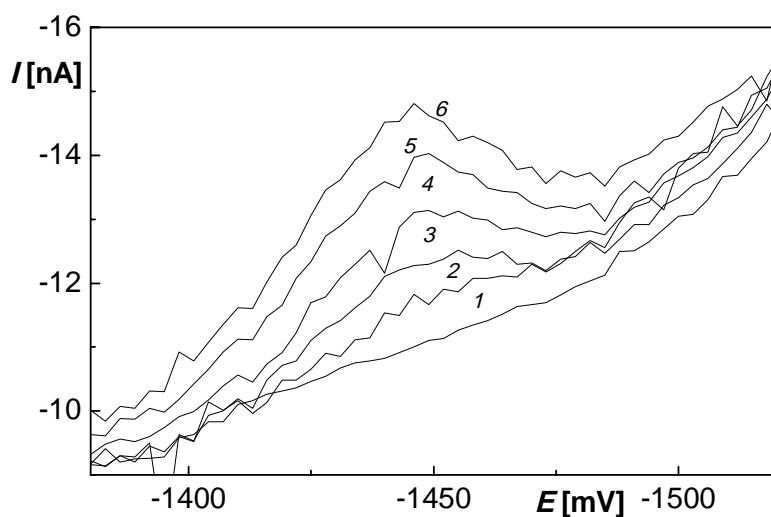
Obr. 26

Voltamogramy difenozoquatu merané technikou DPV na m-AgSAE v prostredí želatíny a BR pufru o pH 11 v pitnej vode pri koncentráciách difenozoquatu  $c = 0$  (1);  $2 \cdot 10^{-6}$  (2);  $4 \cdot 10^{-6}$  (3);  $6 \cdot 10^{-6}$  (4);  $8 \cdot 10^{-6}$  (5);  $1 \cdot 10^{-5}$  (6)  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .



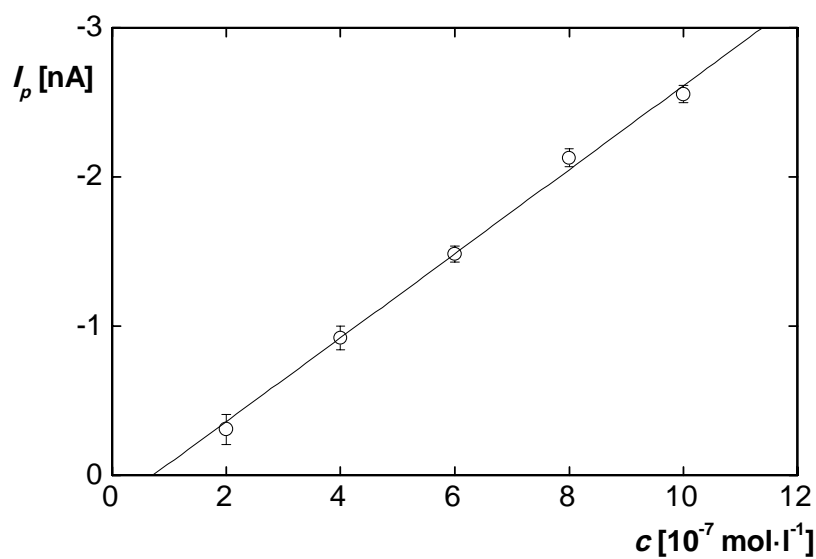
Obr. 27

Závislosť prúdu píku  $I_p$  na koncentrácii difenozoquatu v koncentračnom rozmedzí  $2 \cdot 10^{-6}$  až  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  merané technikou DPV na m-AgSAE v prostredí želatíny a BR pufru o pH 11 v pitnej vode.



Obr. 28

Voltamogramy difenozoquatu merané technikou DPV na m-AgSAE v prostredí želatíny a BR pufru o pH 11 v pitnej vode pri koncentráciách difenozoquatu  $c = 0$  (1);  $2 \cdot 10^{-7}$  (2);  $4 \cdot 10^{-7}$  (3);  $6 \cdot 10^{-7}$  (4);  $8 \cdot 10^{-7}$  (5);  $1 \cdot 10^{-7}$  (6) mol·l<sup>-1</sup>.



Obr. 29

Závislosť prúdu píku  $I_p$  na koncentrácii difenozoquatu v koncentračnom rozmedzí  $2 \cdot 10^{-7}$  až  $1 \cdot 10^{-6}$  mol·l<sup>-1</sup> merané technikou DPV na m-AgSAE v prostredí želatíny a BR pufru o pH 11 v pitnej vode.

## 4.5. Stanovenie difenzoquatu v riečnej vode

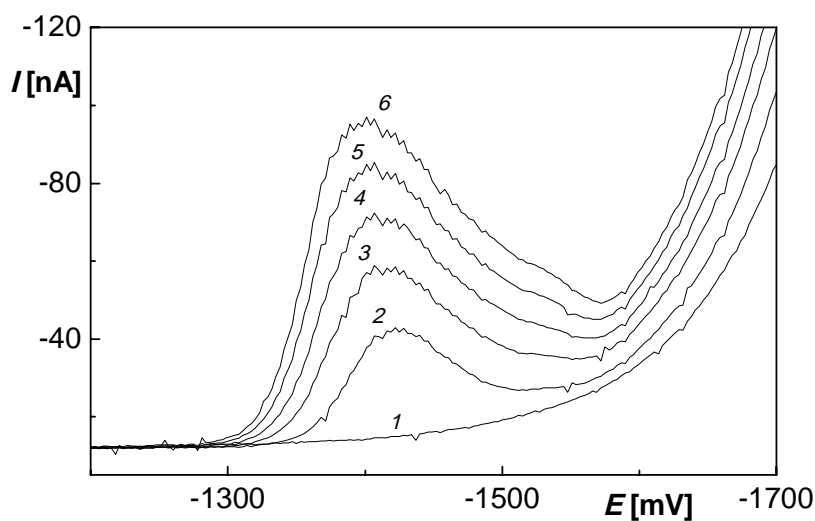
Kalibračné závislosti pre koncentrácie  $2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  boli premerané s prídavkom želatíny. V celom rozsahu látka poskytovala jeden pík.

Pri koncentrácii difenzoquatu v rozmedzí  $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  (obr. 30 a 31),  $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  (obr. 32 a 33) a  $2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  (obr. 34 a 35) je kalibračná závislosť lineárna. Parametre závislostí sú zhrnuté v tab. 7. Smernica a úsek závislostí sa u vyšších koncentracii podstatne menia preto bol určený lineárny dynamický rozsah, ktorého parametre sú špecifikované v poslednom riadku tab. 7. Limit stanoviteľnosti bol spočítaný na základe opakovaných meraní voltametrických kriviek pri koncentrácii  $4 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

Limit stanoviteľnosti je nižší ako v destilovanej vode, príčina je rovnaká ako pri stanovení v pitnej vode a tou je zriedenie BR pufru so želatínou. Lineárny dynamický rozsah je v porovnaní so stanovením v pitnej vode mierne zúžený-

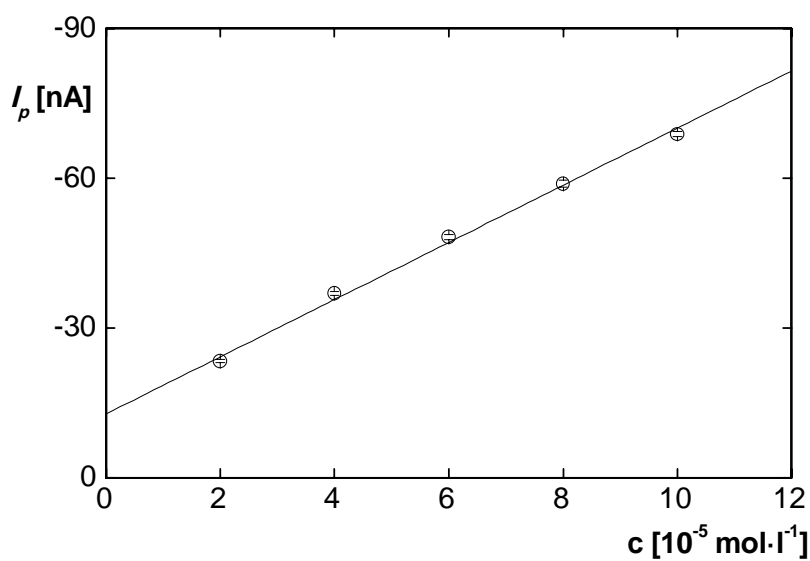
Tab. 7: Parametre kalibračných závislostí difenzoquatu v riečnej vode

$c$ [mol·l <sup>-1</sup> ]	Smernica [nA·l·mol <sup>-1</sup> ]	Úsek [nA]	korelačný koeficient	LOD [mol·l <sup>-1</sup> ]
$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$	$-0,57 \cdot 10^6$	-12,8	-0,9979	—
$2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$	$-1,34 \cdot 10^6$	-2,12	-0,9952	—
$2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$	$-2,60 \cdot 10^6$	0,21	-0,9988	$4,7 \cdot 10^{-7}$
$4,7 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}$	$-1,57 \cdot 10^6$	0,90	-0,9952	$4,7 \cdot 10^{-7}$



Obr. 30

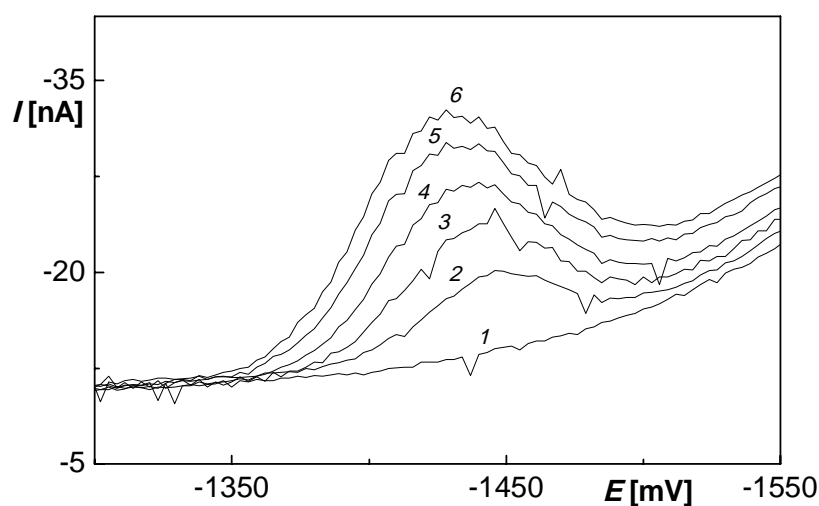
Voltamogramy difenzoquatu merané technikou DPV na m-AgSAE v prostredí želatíny a BR pufru o pH 11 v riečnej vode pri koncentráciách difenzoquatu  $c = 0$  (1);  $2 \cdot 10^{-5}$  (2);  $4 \cdot 10^{-5}$  (3);  $6 \cdot 10^{-5}$  (4);  $8 \cdot 10^{-5}$  (5);  $1 \cdot 10^{-4}$  (6) mol·l<sup>-1</sup>.



Obr. 31

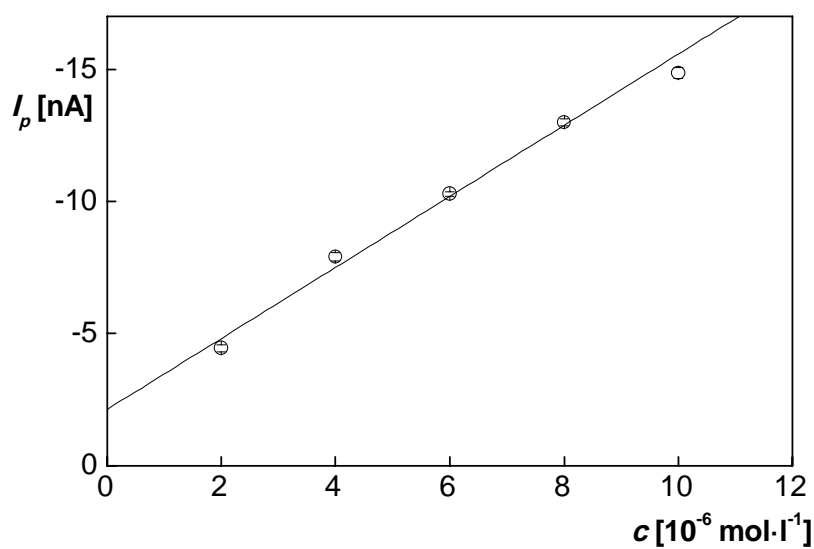
Závislosť prúdu píku  $I_p$  na koncentrácii difenzoquatu v koncentračnom rozmedzí  $2 \cdot 10^{-5}$  až  $1 \cdot 10^{-4}$  mol·l<sup>-1</sup> merané technikou DPV na m-AgSAE v prostredí želatíny a BR pufru o pH 11 v riečnej vode.





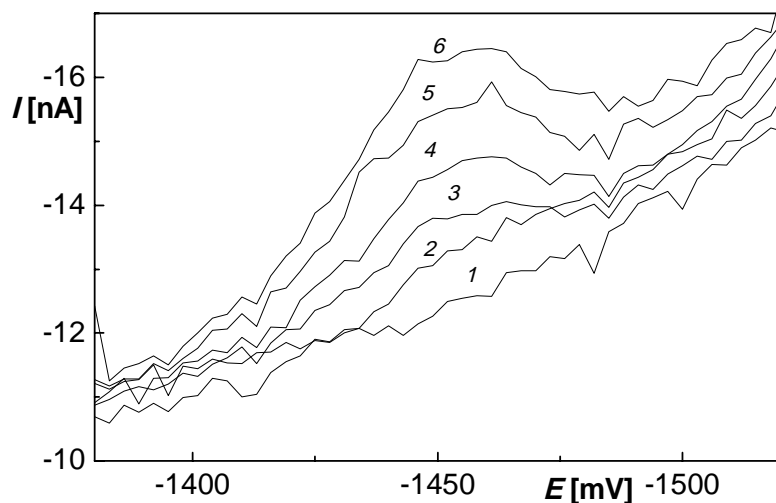
Obr. 32

Voltamogramy difenzoquatu merané technikou DPV na m-AgSAE v prostredí želatíny a BR pufru o pH 11 v riečnej vode pri koncentráciách difenzoquatu  $c = 0$  (1);  $2 \cdot 10^{-6}$  (2);  $4 \cdot 10^{-6}$  (3);  $6 \cdot 10^{-6}$  (4);  $8 \cdot 10^{-6}$  (5);  $1 \cdot 10^{-5}$  (6)  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .



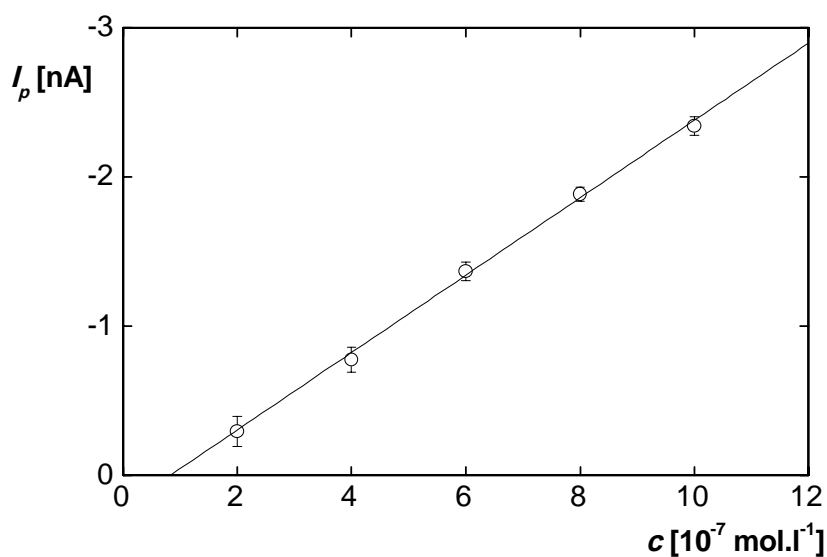
Obr. 33

Závislosť prúdu píku  $I_p$  na koncentrácii difenzoquatu v koncentračnom rozmedzí  $2 \cdot 10^{-6}$  až  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  merané technikou DPV na m-AgSAE v prostredí želatíny a BR pufru o pH 11 v riečnej vode.



Obr. 34

Voltamogramy difenzoquatu merané technikou DPV na m-AgSAE v prostredí želatíny a BR pufru o pH 11 v riečnej vode pri koncentráciách difenzoquatu  $c = 0$  (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<sup>-1</sup>.



Obr. 35

Závislosť prúdu píku  $I_p$  na koncentrácii difenzoquatu v koncentračnom rozmedzí  $2 \cdot 10^{-7}$  až  $1 \cdot 10^{-6}$  mol·l<sup>-1</sup> merané technikou DPV na m-AgSAE v prostredí želatíny a BR pufru o pH 11 v riečnej vode.

## 5. ZÁVER

Bola skúmaná možnosť stanovenia deltamethrinu a cypermethrinu na základe predošlých stanovení uvedených v spomenutých článkoch. Zreprodukovaním podmienok stanovenia v roztoku methanolu, pH 2 a TBAC sa v prípade cypermethrinu nedosiahli očakávané výsledky, v prípade deltamethrinu bola látka elektrochemicky aktívna na HDME. Stanovenie deltamethrinu v roztoku DMF a pH 2 nedosiahlo očakávaný výsledok. Na m-AgSAE sa nenašli ideálne podmienky pre stanovenie cypermethrinu ani deltamethrinu.

Boli nájdené optimálne podmienky pre stanovenie difenzoquatu na m-AgSAE v prostredí BR pufru o pH 11 s medzou stanoviteľnosti  $6,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Vírivé maximá, ktoré komplikovali stanovenie boli úspešne eliminované pridaním želatíny. Kalibračné závislosti nevykazovali lineárny dynamický rozsah v celom meranom koncentračnom rozmedzí, k odchýleniu od linearít dochádzalo pri vyšších koncentráciách v ráde  $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Stanovenie difenzoquatu bolo úspešne prevedené aj v modelových vzorkách pitnej a riečnej vody s obdobnou citlivosťou.

## 6. LITERATÚRA

1. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc82.htm#PartNumber:11>, staženo 15.5.2013. World Health Organization: Environmental Health Criteria. Cypermethrin.
2. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc97.htm>, staženo 15.5.2013. World Health Organization: Environmental Health Criteria. Deltamethrin.
3. <http://extoxnet.orst.edu/pips/cypermet.htm>, staženo 15.5.2013. Extoxnet: Pesticide Information Profiles. Cypermethrin.
4. <http://extoxnet.orst.edu/pips/deltamet.htm>, staženo 15.5.2013. Extoxnet: Pesticide Information Profiles. Deltamethrin.
5. [http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/existactive/list\\_cypermethrin.pdf](http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/existactive/list_cypermethrin.pdf), staženo 15.5.2013. Standing Committee on the Food Chain and Animal Health: Review report for the active substance cypermethrin.
6. [http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/existactive/list1-31\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/existactive/list1-31_en.pdf), staženo 15.5.2013. Standing Committee on the Food Chain and Animal Health: Review report for the active substance deltamethrin.
7. Ferrer C., Gomez M. J., Garcia-Reyes J. F., Ferrer I., Thurman E. M., Fernandez-Alba A. R.: *J. Chromatogr., A* 1069, 183 (2005). Determination of pesticide residues in olives and olive oil by matrix solid-phase dispersion followed by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography/tandem mass spectrometry.
8. Pang G.-F., Liu Y.-M., Fan C.-L., Zhang J.-J., Cao Y.-Z., Li X.-M., Li Z.-Y., Wu Y.-P., Guo T.-T.: *Anal. Bioanal. Chem.* 384, 1366 (2006). Simultaneous determination of 405 pesticide residues in grain by accelerated solvent extraction then gas chromatography-mass spectrometry or liquid chromatography-tandem mass spectrometry.
9. Fillion J., Sauve F., Selwyn J.: *J. AOAC Int.* 83, 698 (2000). Multiresidue method for the determination of residues of 251 pesticides in fruits and vegetables by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography with fluorescence detection.
10. Lentza-Rizos C., Avramides E. J., Visi E.: *J. Chromatogr., A* 921, 297 (2001). Determination of residues of endosulfan and five pyrethroid insecticides in virgin olive oil using gas chromatography with electron-capture detection.
11. Wong J. W., Webster M. G., Halverson C. A., Hengel M. J., Ngim K. K., Ebeler S. E.: *J. Agric. Food Chem.* 51, 1148 (2003). Multiresidue Pesticide Analysis in Wines by Solid-Phase Extraction and Capillary Gas Chromatography-Mass Spectrometric Detection with Selective Ion Monitoring.
12. Samatha K., Sreedhar N. Y.: *Talanta* 49, 53 (1999). Polarographic determination of deltamethrin.
13. Oudou H. C., Alonso R. M., Jimenez R. M.: *Electroanalysis* 13, 72 (2001). Voltammetric study of the synthetic pyrethroid insecticides cypermethrin and deltamethrin and their determination in environmental samples.
14. Coomber D. C., Tucker D. J., Bond A. M.: *J. Electroanal. Chem.* 430, 215 (1997). Electrochemical reduction of pyrethroid insecticides based on esters of  $\alpha$ -cyano-3-phenoxybenzyl alcohol at glassy carbon and mercury electrodes in acetonitrile.
15. Manisankar P., Viswanathan S., Pusphalatha A. M., Rani C.: *Anal. Chim. Acta* 528, 157 (2005). Electrochemical studies and square wave stripping voltammetry of five common pesticides on poly 3,4-ethylenedioxythiophene modified wall-jet electrode.

16. <http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/factsheets/0223fact.pdf>, staženo 21.5.2013. United States Enviromental Protection Agency: R.E.D. Facts Difenzoquat.
17. <http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/0223.pdf>, staženo 21.5.2013. United States Enviromental Protection Agency: Registration Eligibility Decesion. Difenzoquat.
18. Donald W. W.: Systems of weed control in wheat in North America. Weed Science Society of America, Champaign, Illinois 1990.
19. Castro R., Moyano E., Galceran M. T.: J. Chromatogr., A 914, 111 (2001). Determination of quaternary ammonium pesticides by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry.
20. Paya P., Anastassiades M., Mack D., Sigalova I., Tasdelen B., Oliva J., Barba A.: Anal. Bioanal. Chem. 389, 1697 (2007). Analysis of pesticide residues using the Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe (QuEChERS) pesticide multiresidue method in combination with gas and liquid chromatography and tandem mass spectrometric detection.
21. Ibáñez M., Picó Y., Mañes J.: J. of Chromatogr. A 727, 245 (1996). Influence of organic matter and surfactants on solid-phase extraction of diquat, paraquat and difenzoquat from waters.
22. Chu X.-G., Hu X.-Z., Yao H.-Y.: J. Chromatogr., A 1063, 201 (2005). Determination of 266 pesticide residues in apple juice by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography-mass selective detection.
23. Moyano E., Games D. E., Galceran M. T.: Rapid Commun. Mass Spectrom. 10, 1379 (1996). Determination of quaternary ammonium herbicides by capillary electrophoresis/mass spectrometry.
24. Pospíšil L., Colombini M. P., Fuoco R., Strelets V. V.: J. Electroanal. Chem. Interfac. Electroch. 310, 169 (1991). Electrochemical properties of difenzoquat herbicide (1,2-dimethyl-3,5-diphenyl-pyrazolium).
25. Pospíšil L., Hanzlík J., Fuoco R., Fanelli N.: J. Electroanal. Chem. 334, 309 (1992). Growth of compact layers at the interface: Part VI. Adsorption properties of difenzoquat herbicide (1,2-dimethyl-3,5-diphenyl-pyrazolium).
26. Rühling I., Schäfer H., Ternes W.: Fresenius J Anal Chem 364, 565 (1999). HPLC online reductive scanning voltammetric detection of diquat, paraquat and difenzoquat with mercury electrodes.
27. Bianco P., Aghroud N.: Electroanalysis 9, 602 (1997). Electrochemical detection of herbicides and plant growth regulators at membrane glassy carbon electrodes.
28. Yosypchuk B., Novotný L.: Electroanalysis 14, 1733 (2002). Electrodes of Nontoxic Solid Amalgams for Electrochemical Measurements.
29. Yosypchuk B., Berek Jiří: Chem. Listy 103, 284 (2009). Vlastnosti pevných a pastových amalgámových pracovních elektrod odlišné od elektrod z kovové rtuti.
30. Yosypchuk B., Berek J.: Crit. Rev. Anal. Chem. 39, 189 (2009). Analytical Applications of Solid and Paste Amalgam Electrodes.
31. Novotny L. Y., B: Chem. Listy 94, 1118 (2000). Solid silver amalgam electrodes.
32. Inczedy J. L., T. and Ure, A.M.: Compendium of Analytical Nomenclature (definitive rules 1997), 3rd edition. Blackwell Science, Oxford, 1998.
33. Meloun M. M. J.: Statistické zpracování experimentálních dat na osobním počítači. FINISH, Pardubice 1992.