

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní obor: Klinická a toxikologická analýza



Bc. Klára Murcková

VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ
HERBICIDU ACLONIFENU POMOCÍ RTUŤOVÝCH ELEKTROD

VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF HERBICIDE ACLONIFEN USING
MERCURY ELECTRODES

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Vlastimil Vyskočil Ph.D.

Praha 2012

Tato diplomová práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857. Z tohoto výzkumného záměru byla také spolufinancována a dále finančně podpořena Univerzitou Karlovou v Praze (projekt UNCE 2012/44) a Technologickou agenturou České republiky (projekt TA01020565).

Prohlášení

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

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

V Praze dne 16. května 2012.

Úvodem bych chtěla poděkovat svému školiteli RNDr. Vlastimilu Vyskočilovi, Ph.D. za odborné vedení, všestrannou pomoc a cenné, užitečné rady k mé práci.

Současně bych chtěla velmi poděkovat konzultantům prof. RNDr. Jiřímu Barkovi, Csc., Mgr. Daně Deýlové a Mgr. Vítu Novotnému za všestrannou pomoc a v neposlední řadě také členům Katedry analytické chemie PřF UK a také studentům doktorského studia za pomoc a ochotu v průběhu mé práce.

Dále bych chtěla poděkovat firmě Bayer s.r.o., především panu Josefu Suchánkovi, za poskytnutí vzorku herbicidu Bandur pro tento výzkum.

Na závěr děkuji svým rodičům za umožnění studia na vysoké škole a celé své rodině a přátelům za podporu během mého studia.

ABSTRAKT

Předkládaná diplomová práce se zabývá elektroanalytickým stanovením herbicidu Aclonifenu, jenž patří do skupiny herbicidů odvozených od difenyletheru. Tyto herbicidy jsou užívány díky svým účinkům – inhibici syntézy protoporphyrinogen oxidázy a současně také inhibici biosyntézy karotenoidů. Vzhledem k jeho širokému využití v zemědělství, toxicitě pro člověka a kvůli jeho negativnímu vlivu zejména na vodní ekosystém, je jeho negativní ekologický dopad v současnosti studován.

Optimální podmínky stanovení Aclonifenu byly hledány v prostředí směsi methanolu a BR pufru a v prostředí BR pufru. Elektrochemické chování látky bylo studováno za pomoci technik DC voltametrie (DCV), diferenční pulsní voltametrie (DPV) a adsorpční rozpouštěcí voltametrie (AdSV) na visící rtuťové kapkové elektrodě (HMDE) a za pomoci TAST polarografie a diferenční pulsní polarografie (DPP) na klasické rtuťové kapkové elektrodě (DME). Pro srovnání bylo ještě vedle elektrochemické detekce použito UV/VIS spektrofotometrické stanovení při vlnové délce 308 nm a 388 nm.

Při elektrochemickém stanovení Aclonifenu za použití následujících technik bylo dosaženo následujících výsledků:

DCV [směs methanol:BR pufr 1:1 (V:V)] $L_Q \sim 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

DCV (BR pufr) $L_Q \sim 3 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

DPV [směs methanol:BR pufr 1:1 (V:V)] $L_Q \sim 6 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

DPV (BR pufr) $L_Q \sim 6 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

DC AdSV (BR pufr) $L_Q \sim 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Při spektrofotometrickém stanovení látky ve směsi methanol a BR pufr 1:1 (V:V) byla dosažena mez stanovitelnosti $L_Q \sim 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pro absorpční měření při $\lambda_{max} = 308 \text{ nm}$.

Použitelnost nově vyvinutých metod voltametrického stanovení a metod polarografického stanovení byla ověřena na modelových vzorcích vod.

ABSTRACT

Presented Diploma Thesis is focused on electroanalytical determination of the herbicide Aclonifen, which belongs to a group of herbicides derived from diphenylether. These herbicides are used due to their effects - inhibition of protoporphyrinogen oxidase synthesis and also inhibition of biosynthesis of carotenoids. Due to its widespread use in agricultural, toxic effects on humans and because of its negative impacts particularly on aquatic ecosystems there is a need for methods capable of determining the presence of Aclonifen in the environment to monitor its ecological impacts.

Optimal conditions for the determination of Aclonifen have been investigated in BR buffer – methanolic solution and in BR buffer. Electrochemical behavior of the substance has been studied using direct current voltammetry (DCV), differential pulse voltammetry (DPP) and adsorptive stripping voltammetry (AdSV) on the hanging mercury drop electrode (HMDE) and by using TAST polarography and differential pulse polarography (DPP) on the dropping mercury electrode (DME). UV/VIS spectrophotometric detection was used for comparison to electrochemical detection. Used wavelengths were 308 nm and 388 nm.

For electrochemical determination of Aclonifen the above mentioned techniques were used and following results were obtained:

DCV [BR buffer and methanol in solution 1:1 (V:V)] $L_Q \sim 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

DCV (BR buffer) $L_Q \sim 3 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

DPV [BR buffer and methanol in solution 1:1 (V:V)] $L_Q \sim 6 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

DPV (BR buffer) $L_Q \sim 6 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

DC AdSV (BR buffer) $L_Q \sim 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Using the spectrophotometric determination of the substance in BR buffer and methanol in solution 1:1 (V:V), the following limit of quantification was achieved $L_Q \sim 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Absorbance was measured at wavelength $\lambda_{max} = 308 \text{ nm}$.

The applicability of the newly developed voltammetric determination techniques and methods of polarographic determination has been verified on model samples of water.

Předmětová hesla: Analytická chemie
Elektroanalytická chemie
Polarografie
Voltametrie
Rtuťové elektrody
UV/VIS Spektrofotometrie
Difenylether

Klíčová slova: Aclonifen
Herbicity
TAST polarografie, diferenční pulsní polarografie, DC voltametrie,
diferenční pulsní voltametrie
Adsorpční rozpouštěcí voltametrie
Klasická rtuťová kapková elektroda, visící rtuťová kapková elektroda

Subject heading: Analytical chemistry
Electroanalytical chemistry
Polarography
Voltammetry
Mercury electrodes
UV/VIS Spectrophotometry
Diphenylether

Key words: Aclonifen
Herbicides
TAST polarography, differential pulse polarography, direct current
voltammetry, differential pulse voltammetry
Adsorptive stripping voltammetry
Dropping mercury electrode, hanging mercury drop electrode

OBSAH

1 ÚVOD	11
1.1 CÍL PRÁCE.....	12
1.2 HERBICIDY ZE SKUPINY DIFENYLETHERŮ.....	13
1.3 ACLONIFEN	13
1.3.1 Fyzikálně – chemické vlastnosti Aclonifenu.....	15
1.4 ELEKTROANALYTICKÉ METODY STANOVENÍ.....	16
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	17
2.1 REAGENCIE	17
2.2 APARATURA.....	18
2.3 POUŽITÉ PRACOVNÍ ELEKTRODY	18
2.3.1 Klasická rtuťová kapková elektroda	18
2.3.2 Visící rtuťová kapková elektroda	19
2.4 PRACOVNÍ POSTUPY.....	21
2.4.1 Voltametrické stanovení.....	21
2.4.2 Modelové vzorky	22
2.5 SPEKTROFOTOMETRIE.....	22
2.5.1 Spektrofotometrie Aclonifenu	22
2.5.2 Spektrofotometrie herbicidu Bandur.....	23
2.5.3 Stálost zásobního roztoku Aclonifenu	23
2.6 ZPRACOVÁNÍ VÝSLEDKŮ A STATISTICKÉ VYHODNOCENÍ DAT	24
3 VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ ACLONIFENU NA VISÍCÍ RTUŤOVÉ KAPKOVÉ ELEKTRODĚ	26
3.1 DC VOLTAMETRIE ACLONIFENU	26
3.1.1 DC voltametrie Aclonifenu v prostředí směsi methanolu a BR pufru.....	26
3.1.2 DC voltametrie Aclonifenu v prostředí BR pufru	31
3.2 DIFERENČNÍ PULSNÍ VOLTAMETRIE ACLONIFENU.....	34
3.2.1 Diferenční pulsní voltametrie Aclonifenu v prostředí směsi methanolu a BR pufru	34
3.2.2 Diferenční pulsní voltametrie Aclonifenu v prostředí BR pufru	39
3.3 ADSORPČNÍ ROZPOUŠTĚCÍ VOLTAMETRIE ACLONIFENU	42

4	STANOVENÍ ACLONIFENU V MODELOVÝCH VZORCÍCH DEIONIZOVANÉ, PITNÉ A ŘÍČNÍ VODY.....	47
4.1	POLAROGRAFICKÉ STANOVENÍ V MODELOVÝCH VZORCÍCH NA DME.....	47
4.1.1	TAST polarografie.....	48
4.1.1.1	<i>Deionizovaná voda</i>	48
4.1.1.2	<i>Pitná voda</i>	49
4.1.1.3	<i>Říční voda</i>	50
4.1.2	Diferenční pulsní polarografie.....	52
4.1.2.1	<i>Deionizovaná voda</i>	52
4.1.2.2	<i>Pitná voda</i>	53
4.1.2.3	<i>Říční voda</i>	54
4.2	VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ V MODELOVÝCH VZORCÍCH NA HMDE.....	56
4.2.1	DC Voltametrie a DC adsorpční rozpouštěcí voltametrie.....	56
4.2.1.1	<i>Deionizovaná voda</i>	57
4.2.1.2	<i>Pitná voda</i>	60
4.2.1.3	<i>Říční voda</i>	63
5	SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ.....	67
5.1	SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ HERBICIDU BANDUR.....	67
5.2	SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ ACLONIFENU.....	68
6	ZÁVĚR A DISKUZE.....	71
7	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	73

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

A	Absorbance [AU]
AdSV	Adsorpční rozpouštěcí voltametrie
λ	Vlnová délka [nm]
λ_{max}	Vlnová délka absorpčního maxima [nm]
BR pufr	Brittonův-Robinsonův pufr
c	Molární koncentrace [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]
C. A. S.	Chemical Abstract Services
DCV	DC voltametrie
DC AdSV	DC Adsorpční rozpouštěcí voltametrie
DME	Klasická rtuťová kapková elektroda
DPP	Diferenční pulsní polarografie
DPV	Diferenční pulsní voltametrie
$E_{1/2}$	Půlvlnový potenciál [mV]
E_{acc}	Potenciál akumulace [mV]
E_p	Potenciál píku [mV]
ECD	Detektor elektronového záchytu
EPA	US Environmental Protection Agency
GC	Plynová chromatografie
h	Výška rezervoáru [cm]
HMDE	Visící rtuťová kapková elektroda
HPLC	Vysokoúčinná kapalinová chromatografie
HRAC	Herbicide Resistance Action Committee
I	Elektrický proud [nA]
I_{lim}	Limitní proud [nA]
I_p	Proud píku [nA]
LC	Kapalinová chromatografie
L_Q	Mez stanovitelnosti [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]
L_D	Mez detekce [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]
m_h	Hmotnostní průtoková rychlost rtuti [$\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$]
M	Molekulová hmotnost [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]
MS	Hmotnostní spektrometrie
MSPD	Extrakce tuhou disperzní fází (<i>Matrix Solid Phase Dispersion</i>)

pH	Záporný dekadický logaritmus aktivity oxóniových iontů
QuEChERS	Zkratka pro charakteristický dnes používaný způsob stanovení splňující následující požadavky (<i>Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe</i>)
σ	Směrodatná odchylka signálu při deseti měřeních nejnižší vyhodnotitelné koncentrace
R^2	Koeficient determinace
R40	Podezření na karcinogenní účinky
R50/53	Specifická rizikovost (<i>Vysoce toxický pro vodní organismy, může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí.</i>)
S_m	Směrnice kalibrační přímky v okolí nejnižší vyhodnotitelné koncentrace
S	Povrch rtuťové kapky [cm ²]
SPE	Extrakce tuhou fází
SPME	Mikroextrakce tuhou fází
t	Čas [s]
t_{acc}	Doba akumulace [s]
t_k	Doba kapky rtuti [s]
TP	TAST polarografie
UV/VIS	Spektrofotometrie v ultrafialové a viditelné oblasti spektra

1 ÚVOD

S nárůstem populace a se značně limitovanou plochou využitelnou pro zemědělství převládá v dnešní době snaha o získání co nejvyšší produkce potravin a kvalitních zemědělských produktů. Kromě vývoje odolnějších plodin biologickou cestou (křížení, genetické inženýrství) je zde také snaha o úpravu vnějších vlivů na plodiny. To je uskutečňováno zejména používáním chemických prostředků, především používáním hnojiv a pesticidů. Trend v používání pesticidů je datován zhruba do 60. let minulého století zprvu ve vyspělých státech, kde je však nyní jejich používání již přísně regulováno. V současnosti je však zaznamenán rozvoj jejich užití v rozvojových zemích, kde není tak přísná regulace. ^[1]

Vzhledem k ekologickým trendům je zde snaha o regulování a redukování těchto chemických postupů ve prospěch jejich ekologičtějších alternativ. V Evropě unijní legislativa komplexně reaguje na snahu členských států EU omezit negativní dopady používání pesticidů nejen v zemědělství, ale také např. v lesnictví nebo v komunálních službách. Tato snaha je patrná na národní úrovni již řadu let ve většině členských států EU původní „patnáctky“. Frekvence i objemy používání pesticidů v České republice jakož to i v dalších „nových“ členských státech jsou však výrazně nižší, než je běžné ve „starých“ unijních zemích. ^[1, 2]

Vzhledem k možným rizikům plynoucím z používání pesticidů je důležitá snaha o informování široké veřejnosti o všeobecných dopadech používání pesticidů. Při dlouhodobém, či intenzivním používání pesticidů je vždy riziko vzniku residuů v půdě či v samotných plodinách, či zamoření vodních ploch a zdrojů. V neposlední řadě je zde vždy risk vzniku nežádoucí adaptace a vzniku odolnosti škůdců vůči nim. Z těchto důvodů je studium pesticidů důležitou součástí analytické chemie, především s důrazem na určení dopadu jejich použití na lidské zdraví a životní prostředí, a studií o vysoce rizikových skupinách látek. ^[1-5]

1.1 Cíl práce

Předkládaná diplomová práce byla vypracována v rámci širšího projektu Katedry analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze, který se věnuje studiu elektrochemického chování biologicky aktivních látek, které mají ekologický a toxikologický význam. Mezi genotoxické sloučeniny patří i nitrované deriváty difenyletheru, jež jsou používány jako herbicidy.

Tato práce je tematickým pokračováním bakalářské práce (Polarografické stanovení herbicidu Aclonifenu) ^[6], vypracované v roce 2010, jež se zabývala studiem elektrochemického chování Aclonifenu a vývojem polarografických metod jeho stanovení s nalezením optimálních podmínek pro jeho stanovení na klasické rtuťové kapkové elektrodě (DME) s využitím technik TAST polarografie a diferenční pulsní polarografie (DPP).

1. Cílem diplomové práce bylo nalezení optimálních podmínek pro stanovení Aclonifenu na rtuťových elektrodách s cílem dosáhnout co nejnižší meze stanovitelnosti. Za tímto účelem byla použita visící rtuťová kapková elektroda (HMDE) s využitím technik DC voltametrie (DCV), diferenční pulsní voltametrie (DPV) a adsorpční rozpouštěcí voltametrie (AdSV). Chování této látky bylo studováno v prostředí směsi BR pufru a methanolu 1:1 (V:V) (pro srovnání s polarografickým stanovením na DME ^[6]) a v prostředí BR pufru na HMDE. Dále byly vyvinuté metody aplikovány na stanovení studované látky v modelových vzorcích deionizované, pitné a říční vody na HMDE i DME.
2. Elektrochemické stanovení Aclonifenu bylo doplněno o stanovení za pomoci UV/VIS spektrofotometrie v prostředí methanolu a BR pufru 1:1 (V:V) o zvoleném pH. ^[6]
3. Získání fyzikálně – chemických vlastností produktu Bandur – vodné suspenze Aclonifenu (Bayer, CropScience), který byl poskytnut, pro jeho další možné stanovení.

1.2 Herbicidy ze skupiny difenyletherů

Látky ze skupiny difenyletherů jsou široce používané kontaktní herbicidy. Jedná se o látky způsobující především inhibici syntézy protoporphyrinogen oxidázy v chloroplastech. V rostlině tak nedochází ke tvorbě chlorofylu. ^[7, 8] Lze proto říct, že tyto herbicidy působí především na listy rostlin, kde blokují fotosyntézu. ^[9] Jako příklady komerčně používaných látek lze uvést Bifenox, Acifluorfen, Fomesafen a Oxyfluorfen. ^[3, 10-12] Všechny látky z této skupiny jsou nebezpečné pro vodní ekosystém. ^[13] Legislativou a kontrolou používání těchto a i jiných herbicidů se zabývají komise při Evropské unii, HRAC ^[9] a EPA (USA). ^[14] Použití herbicidů je kontrolováno, nové herbicidy musí být registrovány a testovány a jejich užití v zemědělství může být zpoplatněno. ^[9, 12, 15]

1.3 Aclonifen

Aclonifen patří do chemické skupiny difenyletherů, je to kontaktní selektivní herbicid, jenž je používán proti širokému spektru jednoletých trav a běžných dvouděložných plevelů. ^[10, 16, 17] Aplikace Banduru (tj. průmyslově vyráběného herbicidu, jež obsahuje stanovovanou látku) probíhá ve formě vodné suspenze v objemu 1,5 – 4 L na plochu 1 hektaru nejpozději týden před vyklíčením plodiny, v době, kdy plevelé ještě nejsou vzešlé, vzhází nebo jsou krátce po vzejití (preemergentní použití). Plevelé přijímají Aclonifen při prorůstání herbicidním filmem adsorbovaným na povrchu půdy, proto je nezbytná příprava půdy před zasetím a použitím herbicidu. Na lehkých půdách a v kombinacích s jinými přípravky se používají nižší dávky herbicidu, těžké půdy s vysokou sorpční schopností vyžadují použití dávek vyšších. Příjem do rostliny je uskutečňován převážně přes klíčící části rostlin plevelé. Zasažené, na tuto látku citlivé, plevelé jsou brzděny v růstu a postupně se na nich objevují chlorózy a nekrózy. Pro uspokojivou účinnost herbicidu je potřeba dostatečná půdní vlhkost a proto tedy déšť po aplikaci podporuje účinnost přípravku. ^[2, 17-21] Ve výjimečných případech lze herbicid použít i po vyklíčení rostliny (postemergentní použití) při velkém výskytu plevelé, např. u hrachu či cibule. Aclonifen je látka neperzistentní, poločas rozpadu Aclonifenu se řídí kinetikou 1. řádu, v půdě je mezi 6 až 7 týdny (maximálně však 12 týdnů v závislosti na typu půdy, teplotě a srážkách). ^[2, 10, 17-19, 22]

Aclonifen, dle klasifikace HRAC ^[9], je látkou ze skupiny F3, která inhibuje biosyntézu karotenoidů a zároveň inhibuje protoporphyrinogen oxidázu, čímž ovlivňuje fotosyntézu. Jeho

účinek je proto „aktivován“ slunečním svitem. ^[7, 11] Tento herbicid se využívá při pěstování brambor, hrachu, mrkve, petržele, rýže a slunečnic. ^[8-11, 23]

Studovaná látka je nebezpečná pro životní prostředí, má nepříznivý vliv na vodní ekosystém, zejména na vodní rostliny (R50/53). ^[18]

Aclonifen se po orálním požití rychle absorbuje do organismu, jeho rezidua se vyskytují v těle především v játrech, ledvinách, plicích, štítné žláze, ale i v kůži a ochlupení. K exkreci dochází zhruba do 48 hodin od kontaktu, převládá renální exkrece. Aclonifen je dráždivý na kůži a může vyvolat senzibilizaci. Akutní toxicita, u zkoumaných organismů (myši, psi), způsobovala úbytek hmotnosti, změny v krevním obrazu i změny na játrech a ledvinách. Vyšší toxický účinek se projevoval u samců, kde byla zaznamenána nižší renální exkrece. U Aclonifenu byla vyvrácena teratogenita (avšak byl zjištěn vliv na váhu a velikost plodu), zároveň zatím nebyla vyloučena jeho karcinogenita (R40). ^[2, 10, 18]

Aclonifen je elektrochemicky redukovatelná látka. Příčinou elektrochemické aktivity látky je redukce nitroskupiny na aromatickém jádře (ovlivněno substituenty – amino substituentem a chloridovým substituentem) (viz Obr. 1). ^[2, 11, 24, 25]

V odborné literatuře jsou popsána stanovení metodou HPLC s MS detekcí či UV detekcí, nebo také SPE – GC s MS detekcí, GC s ECD detekcí a SPE – LC s MS detekcí. Jednalo se především o detekci herbicidů (Aclonifen a jiných) v ovoci, zelenině, obilovinách, semenech, mase, mléce ale i v krvi. Některé práce se také zabývaly stanovením reziduí herbicidů v půdě (v závislosti na množství srážek a teplotě) a ve vodních zdrojích (viz Tab. 1). ^[6, 10, 26-35]

Tab. 1

Metody stanovení herbicidu Aclonifen spolu s nalezeným limitem stanovení či limitem detekce pro jednotlivá stanovení.^[6]

Metoda	L_Q [mol·L ⁻¹]	L_D [ng·L ⁻¹]
SPME/LC – MS – MS	-	19 – 29 ^[28]
SPME/GC – MS	-	20 ^[31]
QuEChERS/LC – MS	-	(5,2·10 ³) ^[26]
MSPD/LC – MS	-	(4,0·10 ³) ^[26]
GC – ECD	-	0,05 ^[10]
TP polarografie	3,4·10 ⁻⁶ ^[6]	-
DPP	2,2·10 ⁻⁷ ^[6]	-

1.3.1 Fyzikálně – chemické vlastnosti Aclonifenu^[2, 10, 17, 18]

Aclonifen je jasně žlutá, jemně krystalická látka.

C. A.S. Name: 2-chloro-6-nitro-3-phenoxybenzenamine

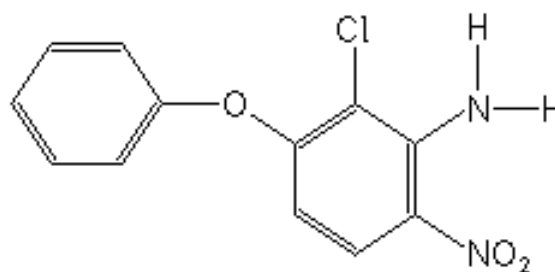
M: 264,66 [g·mol⁻¹]

Bod tání: 81 – 82°C

Teplota rozkladu: 297°C

Sumární vzorec: C₁₂H₉ClN₂O₃

Hustota: 1,46 g·mL⁻¹ (při 20°C).



Obr. 1 Strukturální vzorec Aclonifenu.^[24]

Neoxidativní, neexplozivní a nehořlavá látka, rozpustná v nepolárních i v polárních rozpouštědlech. Z polárních rozpouštědel je dobrá rozpustnost v methanolu, propanolu, acetonu aj.

Herbicid Bandur je vodná suspenze Aclonifenu jasně žluté barvy (600 g Aclonifenu v 1 L).

Hustota: 1,21 g·mL⁻¹ (při 20°C).^[17]

1.4 Elektroanalytické metody stanovení

Vzhledem k snadné elektrochemické redukci nitroskupiny na aromatickém jádře (viz Obr 1) ^[4, 24, 36-38], popřípadě i redukci vazeb aromatického kruhu, lze ke stanovení Aclonifenu využít polarografických a voltametrických technik tj. TAST polarografie (TP) a diferenční pulsní polarografie (DPP) na klasické rtuťové kapkové elektrodě (DME) ^[6], DC voltametrie (DCV) a diferenční pulsní voltametrie (DPV) na visící rtuťové kapkové elektrodě (HMDE).

Vzhledem k nízké polaritě a tudíž malé rozpustnosti v základním elektrolytu [BR pufr; směs BR pufru a modelového vzorku 1:9 (V:V)] lze použít pro stanovení Aclonifenu adsorpční rozpouštěcí voltametrií (AdSV) na HMDE a dosáhnout tak citlivějšího stanovení a nižší meze detekce. ^[39]

Díky přítomnosti aromatického jádra a nitroskupiny ^[24] ve struktuře Aclonifenu bylo možno využít k jeho stanovení také UV/VIS spektrofotometrii. ^[4]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Reagencie

Studovaná látka:

Aclonifen (99 %; Sigma – Aldrich, Laborchemikalien, Německo). Zásobní roztok Aclonifenu v methanolu o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ byl připraven rozpuštěním 0,02648 g této látky v malém množství methanolu (p. a.; Lachema, Brno, ČR) a doplněn methanolem na celkový objem 100 mL. Roztoky o nižších koncentracích byly připraveny přesným ředěním zásobního roztoku methanolem. Zásobní roztok byl uchováván v temnu a chladu.

Stálost zásobního roztoku byla kontrolována spektrofotometricky. ^[6] Zásobní roztok látky je neměnný po dobu minimálně jednoho roku.

Herbicide Bandur (suspenzní koncentrát 600 g Aclonifenu na 1 L vody; Bayer, CropScience). Zásobní roztok Aclonifenu v methanolu o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ byl připraven napipetováním 1 mL suspenze Banduru na předem zváženou Petriho misku. Vodná suspenze se nechala dva dny pod filtračním papírem vyschnout a ze získaného pevného podílu bylo naváženo 0,02649 g Aclonifenu. Tato navážka byla následně rozpuštěna v malém množství methanolu, analyticky převedena do 100 mL odměrné baňky a doplněna methanolem na celkový objem 100 mL. Zásobní roztok byl poté uchováván v temnu a chladu.

Další použité chemikálie:

Rtuť, kyselina boritá (p. a.; Lachema, Brno, ČR), kyselina fosforečná (85 % p. a.; Lach-Ner, Neratovice, ČR), kyselina chlorovodíková (35 %, p. a.; Lachema, Brno, ČR), octová kyselina (98 %, p. a.; Lachema, Brno, ČR), hydroxid sodný (p. a.; Lach-Ner, Neratovice, ČR), chlorid draselný (p. a.; Lachema, Brno, ČR) a deionizovaná voda (Millipore Milli – Q plus systém; Millipore, USA).

Brittonovy – Robinsonovy (BR pufr) tlumivé roztoky o příslušném pH byly připraveny smísením $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ roztoku NaOH s roztokem obsahujícím kyselinu boritou, fosforečnou a octovou (všechny kyseliny o výsledné koncentraci $0,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Přesná hodnota pH BR pufru byla měřena digitálním pH metrem Jenway 3510 (Jenway; Essex, Velká Británie) s kombinovanou skleněnou elektrodou (typ 924 005, Jenway; Essex, Velká Británie).

Pro ředění zásobního roztoku Aclonifenu na zásobní roztoky o nižších koncentracích byl použit methanol (p. a.; Lachema, Brno, ČR). Všechny roztoky byly připravovány a uchovávány ve skleněných nádobách.

2.2 Aparatura

Při voltametrických technikách byla použita sestava Eco – Tribo Polarograf se softwarem Polar 5.1 (Eco – Trend Plus; Praha, ČR). Software pracoval v operačním systému Windows XP (Microsoft Corporation; USA).

Jednotlivá měření byla prováděna v tříelektrodovém zapojení. Jako referentní elektroda byla použita argentchloridová elektroda ($3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KCl}$) typu RAE 113 (Monokrystaly; Turnov, ČR). Jako pomocná elektroda byla použita platinová drátková elektroda (Monokrystaly, Turnov, ČR). Použitá pracovní elektroda: Klasická rtuťová kapková elektroda (DME) a visící rtuťová kapková elektroda (HMDE).

Pro všechna měření pH bylo použito digitálního pH metru Jenway 3510 (Jenway; Essex, Velká Británie) s kombinovanou skleněnou elektrodou (typ 924 005, Jenway; Essex, Velká Británie). Kalibrace pH metru byla provedena za laboratorní teploty za pomoci standardních pufrů (Fluka, ČR).

Spektrofotometrické měření bylo prováděno na přístroji Agilent 8453 (Agilent Technologies; USA), v programu UV – Visible ChemStation 9.01 (Agilent technologies; USA) v křemenných kyvetách o měrných tloušťkách 1 mm a 1 cm (Hellma; Německo).

2.3 Použité pracovní elektrody

2.3.1 Klasická rtuťová kapková elektroda

Při práci s klasickou rtuťovou kapkovou elektrodou byla zvolena výška rezervoáru 81 cm, doba kapky 880 ms (elektronicky řízeno) a rychlost polarizace $4 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Na elektrodu byly vkládány pulsy o šířce 100 ms a modulační amplitudě – 50 mV (při metodách DPP).

Doba kapky (t_k) při zvolené výšce rezervoáru (h) byla měřena při nulovém napětí proti referentní argentchloridové elektrodě ($3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KCl}$), kapilára pomocné elektrody byla ponořena do $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KCl}$. Doba kapky (t_k) byla počítána pro každou výšku rezervoáru z počtu kapek rtuti za 60 s. Hmotnostní průtoková rychlost rtuti (m_h) byla měřena při dané výšce rezervoáru ponořením ústí kapiláry do předem zvažené nádoby s deionizovanou vodou po dobu 300 s. Po uplynutí dané doby byla nádoba znovu zvažena a z rozdílu hmotnosti byla vypočtena váha rtuti prošlé kapilárou za dobu 1 s. Naměřené a vypočtené hodnoty pro rtuťovou kapkovou elektrodu jsou uvedeny v Tab. 2. ^[40, 41]

Tab. 2

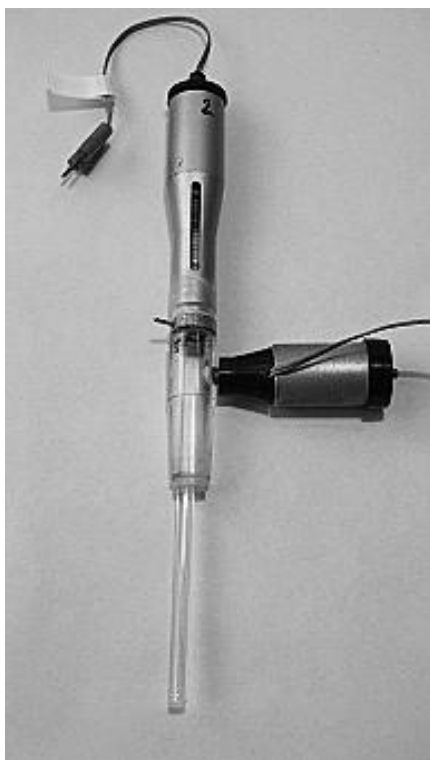
Konstanty klasické rtuťové kapkové elektrody (DME), h – výška rezervoáru, t_k – doba 1 kapky rtuti a m_h – hmotnostní průtoková rychlost rtuti při zvolené výšce rezervoáru.

h [cm]	25	36	49	64	81
t_k [s]	10,6	7,2	5,3	3,7	3,0
m_h [mg·s ⁻¹]	0,72	1,11	1,43	2,02	2,59

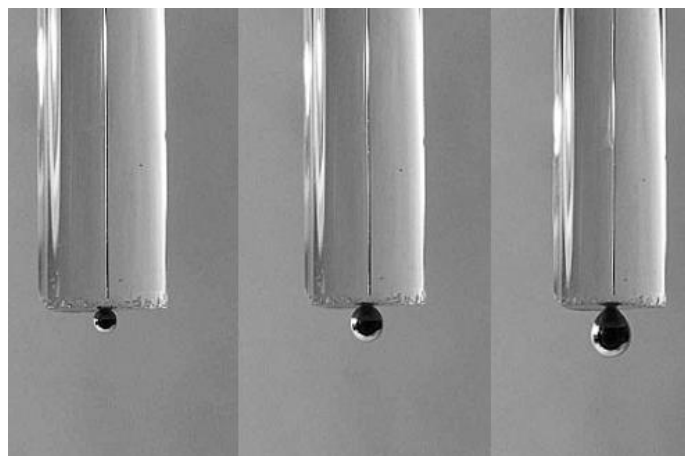
2.3.2 Visící rtuťová kapková elektroda

Při technikách DCV, DPV a AdSV byla použita jako pracovní elektroda visící rtuťová kapková elektroda (HMDE) typu UM μ E (Polaro – Sensors; Praha, ČR) (viz Obr. 2).^[42] Při tvorbě kapky byl ventil otevřený 370 ms. Při práci s HMDE byla použita rychlost polarizace 20 mV·s⁻¹. Na elektrodu byly vkládány pulsy o šířce 100 ms a modulační amplitudě – 50 mV (při metodách DPV).

V Tab. 3 je uvedena plocha Hg kapky pro danou dobu otevření ventilu elektrody. Povrch kapky Hg (S) byl vypočten z experimentálně zjištěné hmotnosti 20 kapek rtuti odkápnutých do 0,1 mol·L⁻¹ KCl při nulovém vloženém napětí proti používané referenční argentchloridové elektrodě (3 mol·L⁻¹ KCl). Hmotnost rtuti byla určována z váhového rozdílu před a po přidání 20 kapek rtuti. Základní elektrolyt byl vždy slit, rtuť byla opláchnuta několikrát methanolem a osušena proudem vzduchu do konstantní hmotnosti. Pro výpočet povrchu kapky rtuti (S) byl předpokládán kulovitý charakter kapky (viz Obr. 3).^[43] Pro možné porovnání parametrů HMDE elektrod byl změřen roztok TI³⁺ iontů o koncentraci 1·10⁻⁴ mol·L⁻¹ [1 mL roztoku TI³⁺ o koncentraci 1·10⁻³ mol·L⁻¹, doplněno HCl ($c = 1$ mol·L⁻¹) na celkový objem 10 mL] metodou DCV i DPV, pro srovnání byl vyhodnocen I_{lim} (DCV) a I_p (DPV). Naměřené hodnoty jsou uvedeny v Tab. 4.



Obr. 2
Visící rtuťová kapková elektroda. ^[42]



Obr. 3
Ústí skleněné kapiláry HMDE elektrody spolu s vytékající rtuťí. ^[43]

Tab. 3
Charakteristika použité visící rtuťové kapkové elektrody (HMDE), kde t_v – doba otevření ventilu a S – povrch kapky rtuťi.

Elektroda	t_v [ms]	S [cm ²]
HMDE	370	0,013

Tab. 4
Charakteristika použité visící rtuťové kapkové elektrody (HMDE), t_v – doba otevření ventilu, I_{lim} – velikost limitního proudu měřeno metodou DCV, I_p – velikost proudu píku měřeno metodou DPV. Měřena koncentrace Tl^{3+} $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

t_v [ms]	I_{lim} [nA]	I_p [nA]
370	– 356	– 1260

2.4 Pracovní postupy

2.4.1 Voltametrické stanovení

Při voltametrických a polarografických stanoveních bylo užito následujících postupů:

Postup č. 1

Při proměřování pH závislostí bylo vždy postupováno následujícím způsobem. Roztok o koncentraci $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ byl připraven v odměrné baňce o objemu 10 mL napipetováním 1 mL zásobního roztoku Aclonifenu v methanolu (koncentrace zásobního roztoku Aclonifenu v methanolu byla $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), doplněním methanolem na objem 5 mL a doplněním na celkový objem 10 mL BR pufrům o příslušném pH.

Postup č. 2

Při záznamu voltamogramů na HMDE bylo užito trojího postupu.

2.1 V nejvyšším koncentračním řádu byl roztok o dané koncentraci připraven v odměrné baňce o objemu 10 mL, odměřením příslušného množství zásobního roztoku Aclonifenu v methanolu (koncentrace zásobního roztoku byla $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), doplněním methanolem na objem 5 mL a doplněním BR pufrům o příslušném pH na celkový objem 10 mL.

2.2 Nižší koncentrační řády byly připraveny metodou přídavku, kdy bylo do odměrné baňky o objemu 10 mL napipetováno 5 mL methanolu a doplněno BR pufrům o příslušném pH po značku. Roztok byl převeden do polarografické nádoby. Do tohoto základního elektrolytu bylo po jeho proměření přidáno příslušné množství Aclonifenu ze zásobních methanolických roztoků metodou přídavku (tzv. spikováním).

2.3 Pro porovnání byly koncentrační řády změřeny pouze v BR pufru, kdy bylo postupováno vždy následujícím způsobem. Do polarografické nádoby bylo odměřeno 10 mL BR pufru o příslušném pH a do tohoto základního elektrolytu bylo po jeho proměření přidáno příslušné množství Aclonifenu (ze zásobních methanolických roztoků). Tímto postupem byla měřena i adsorpční rozpouštěcí voltametrie (AdSV) v BR pufru.

Roztoky byly v polarografické nádobce před měřením vždy promíchány a probublány dusíkem vedeným z tlakové bomby přes promývačku se směsí methanol – voda 1:1 (V:V) (**postup č. 1 a postup č. 2, bod 2.1, 2.2**) a pouze s deionizovanou vodou (**postup č. 2, bod 2.3**) po dobu 5 minut. Poté byl zaznamenán příslušný voltamogram. Veškerá měření byla prováděna třikrát. Při pulsních technikách byly na elektrody vkládány pulsy o šířce 100 ms a modulační amplitudě – 50 mV.

2.4.2 Modelové vzorky

Jako modelové vzorky byly použity vzorky deionizované, pitné a říční vody. Jako vzorek pitné vody byla použita voda z rozvodné sítě v budově chemických kateder PřF UK, Praha. Před odebráním vzorku se voda nechala z kohoutku odtéci po dobu zhruba 5 minut.

Vzorek říční vody byl odebrán z Vltavy v Praze na Výtoni, 50 m po proudu od železničního mostu dne 5. 04. 2012. Takto odebraný vzorek se nechal ustát, pro usazení hrubých nečistot.

Modelové vzorky Aclonifenu v deionizované, pitné a říční vodě byly připraveny napipetováním 1 mL BR pufru o příslušném pH do odměrné baňky a doplněním na celkový objem 10 mL příslušným vzorkem vody. Takto připravené roztoky byly kvantitativně převedeny do polarografické nádoby. Jednotlivé koncentrační řady byly měřeny pomocí přidavků Aclonifenu ze zásobních methanolických roztoků k měřenému roztoku. Po každém přidavku, tj. před každým dílčím měřením, byly vzorky promíchány a probublány dusíkem vedeným z tlakové bomby přes promývačku s deionizovanou vodou po dobu 5 minut.

Veškerá měření byla provedena třikrát. Při technice DPP a DPV byly na elektrody vkládány pulsy o šířce 100 ms a modulační amplitudě – 50 mV.

2.5 Spektrofotometrie

2.5.1 Spektrofotometrie Aclonifenu

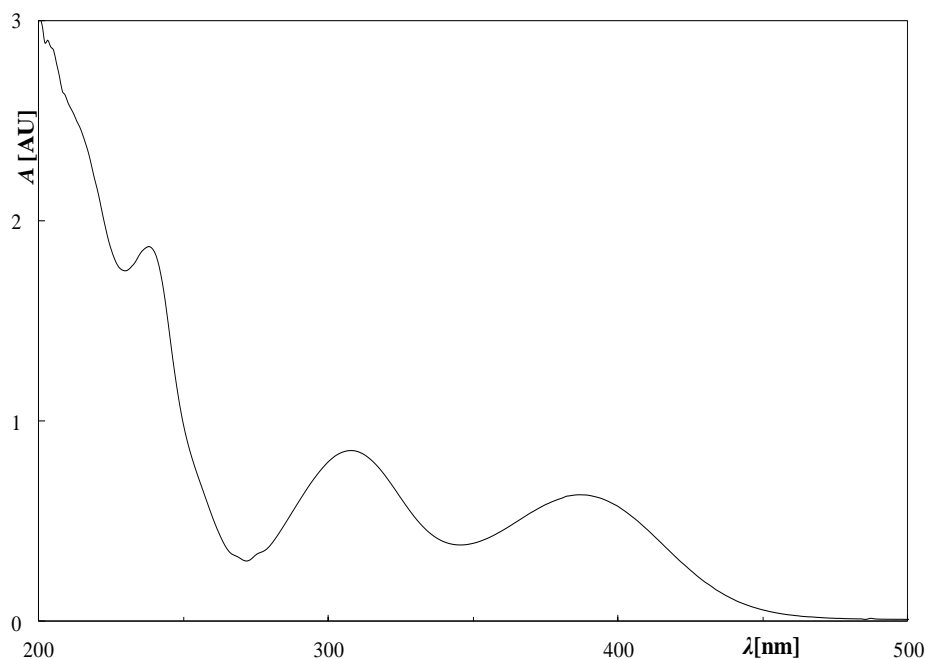
Při spektrofotometrickém měření kalibračních závislostí bylo vždy postupováno následujícím způsobem: roztoky o dané koncentraci byly připraveny v odměrných baňkách o objemu 5 mL napipetováním příslušného množství zásobního roztoku Aclonifenu v methanolu (koncentrace zásobního roztoku byla $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), doplněním methanolu na objem 2,5 mL a doplněním BR pufrém o příslušném pH na celkový objem 5 mL. Takto připravený roztok byl proměřen v křemenné kyvetě o měrné tloušťce 1 cm mezi vlnovými délkami 190 nm – 1000 nm. Slepý vzorek byl připraven z 2,5 mL methanolu a doplněný na celkový objem 5 mL BR pufrém o příslušném pH. Všechna měření byla provedena třikrát a probíhala za laboratorní teploty.

2.5.2 Spektrofotometrie herbicidu Bandur

Při měření spektra herbicidu Bandur (Bayer, CropScience) byl změřen vzorek zásobního roztoku Banduru o $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ v křemenné kyvetě o šířce 1 mm mezi vlnovými délkami 190 nm – 1000 nm. Slepým vzorkem byl methanol. Spektrum herbicidu bylo poté porovnáno se změřeným spektrem standardu (99% Aclonifen; Sigma Aldrich, Německo) o stejné koncentraci a za stejných podmínek.

2.5.3 Stálost zásobního roztoku Aclonifenu

Stálost zásobního roztoku Aclonifenu byla prokázána při spektrofotometrických měřeních v bakalářské práci. ^[6] Stálost zásobního roztoku byla i nadále ověřována měřením absorbance v křemenné kyvetě o šířce 1 mm mezi vlnovými délkami 190 nm – 1000 nm. Jako slepý vzorek byl použit methanol (viz Obr. 4). Absorbance roztoku byla poté porovnávána při vlnové délce $\lambda_{\text{max}} = 308 \text{ nm}$, kde látka vykazovala nejvyšší hodnotu absorbance a při vlnové délce $\lambda_{\text{max}2} = 388 \text{ nm}$, tyto vlnové délky byly vybrány pro svou reprodukovatelnost.

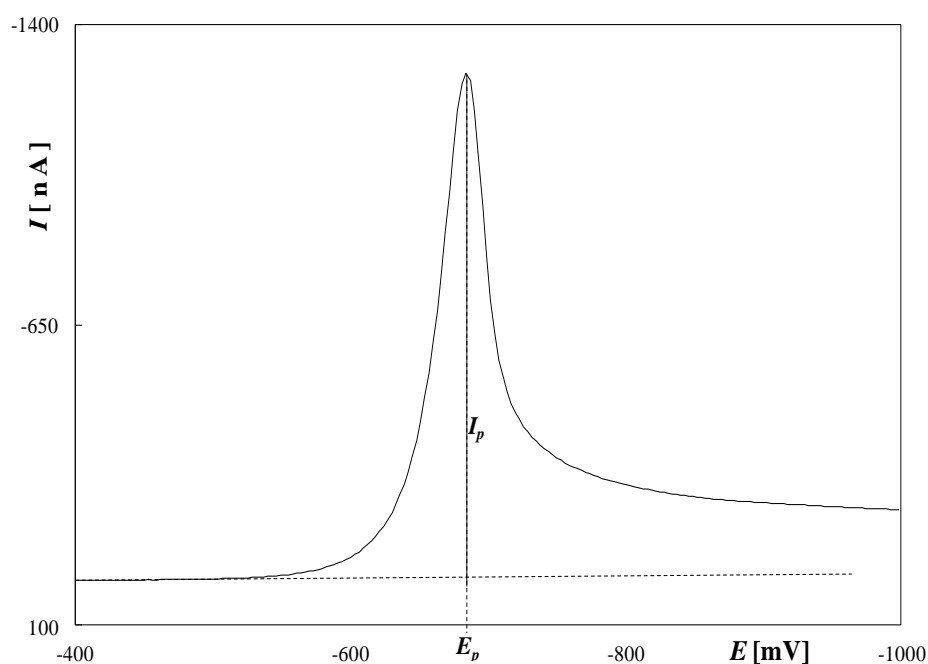


Obr. 4

Absorpční spektrum roztoku Aclonifenu v methanolu ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Měřeno proti methanolu v křemenné kyvetě o měrné tloušťce 1 mm za laboratorní teploty. ^[6]

2.6 Zpracování výsledků a statistické vyhodnocení dat

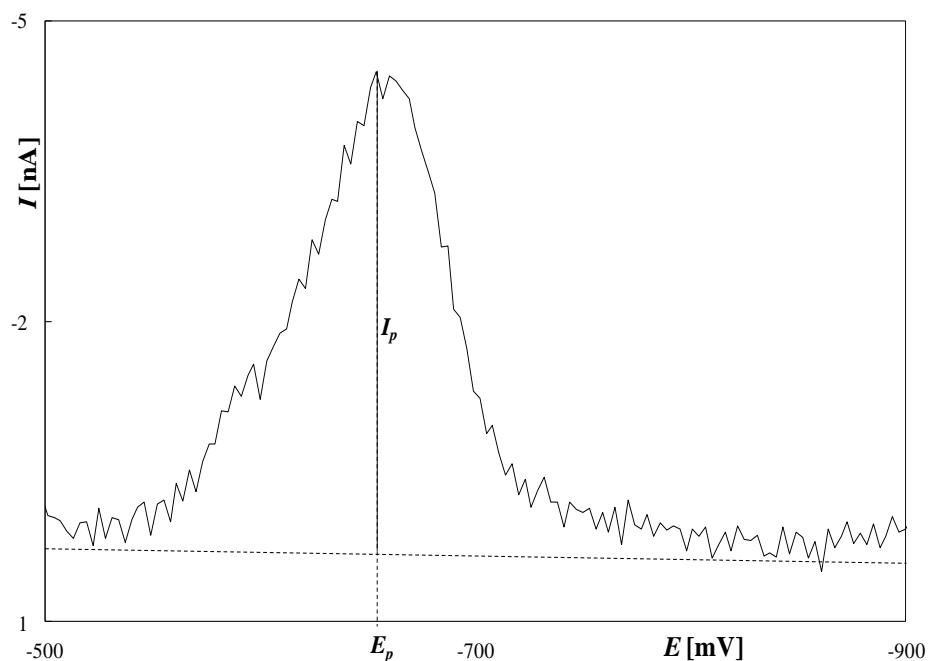
Ke zpracování dat a k výpočtům bylo použito programu Microsoft Office Excel 2007 (Microsoft corporation; USA). Způsob vyhodnocení redukčních píků Aclonifenu získaných technikou DC voltametrie je zobrazen na Obr. 5 a pro nižší řády na Obr. 6. Vyhodnocením voltamogramů byly získány hodnoty proudu píku (I_p) a hodnoty potenciálu píku (E_p). Chybové úsečky byly vyhodnocovány na základě směrodatných odchylek příslušných výsledků.



Obr. 5

Způsob vyhodnocení DC voltamogramů Aclonifenu ($c = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), měřeno technikou DC voltametrie na HMDE v prostředí směsi BR pufru a methanolu v poměru 1:1 (V:V) o pH 7

I_p – proud píku, E_p – potenciál píku.



Obr. 6

Způsob vyhodnocení DC voltamogramů Aclofenolu ($c = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), měřeno technikou DC voltametrie na HMDE v prostředí směsi BR pufru a methanolu v poměru 1:1 (V:V) o pH 7
 I_p – proud píku, E_p – potenciál píku.

Mez stanovitelnosti L_Q byla počítána podle vzorce $L_Q = \frac{10 \cdot \sigma}{S_m}$, kde σ je směrodatná odchylka signálu při 10 měřeních nejnížší vyhodnotitelné koncentrace a S_m je směrnice kalibrační přímky v okolí nejnížší vyhodnotitelné koncentrace. ^[44]

3 VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ ACLONIFENU NA VISÍCÍ RTUŤOVÉ KAPKOVÉ ELEKTRODĚ

3.1 DC voltametrie Aclonifenu

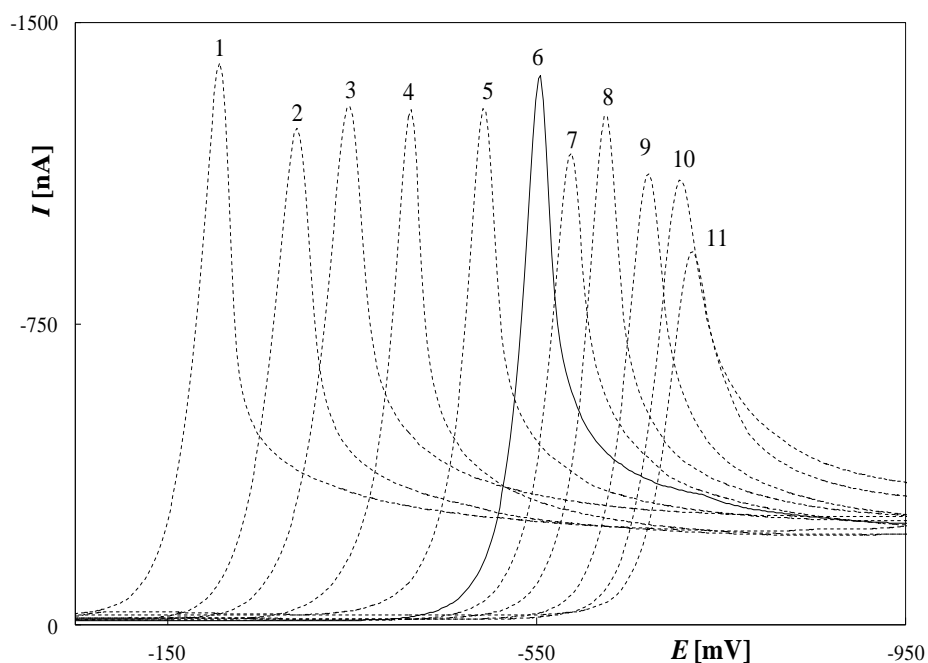
3.1.1 DC voltametrie Aclonifenu v prostředí směsi methanolu a BR pufru

Při tomto měření byl pozorován vliv pH na chování roztoku Aclonifenu o koncentraci $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ v prostředí směsi methanolu a v BR pufru v poměru 1:1 (V:V). Použit byl BR pufr v rozmezí od pH 2 do pH 12. Příslušné voltamogramy jsou zobrazeny na Obr. 7. V celém rozmezí pH je možno pozorovat pouze jeden „adsorpční“ pík (místo vlny), jenž je způsoben adsorpcí látky na kovový povrch kapky rtuti. Vyhodnocován byl proto potenciál píku a proud jemu příslušný (viz kap. 2.6, – Obr. 5, 6). Potenciál píku (E_p) se s rostoucím pH posunuje k zápornějším hodnotám (Obr. 8). Výška píku je nejvyšší při pH 2 od pH 3, do pH 4 roste, při pH 5 klesá, poté od pH 6 roste až do pH 7, při kterém je výška píku druhá nejvyšší. Od pH 7 výška píků už jen klesá až do pH 12. Nejvyšší pík poskytuje látka při pH 2, avšak při tomto pH docházelo k interferenci nečistot obsažených v základním elektrolytu, což znemožňovalo stanovení nízkých koncentrací zkoumané látky. Proto bylo pro měření kalibračních závislostí Aclonifenu zvolen pH BR pufru 7 jelikož při tomto pH k interferenci nedochází a signál je vyšší než u ostatních pH s výjimkou pH 2. Zjištěné hodnoty proudu píku I_p a E_p jsou uvedeny v Tab. 5. Graficky je závislost E_p na pH zobrazena na Obr. 8. Pro měření kalibračních závislostí Aclonifenu byla jako optimální zvolena směs methanolu a BR pufru o pH 7 v poměru 1:1 (V:V).

Metodou lineární regrese byl pro závislost potenciálu píku na pH vypočten vztah (Obr. 8):

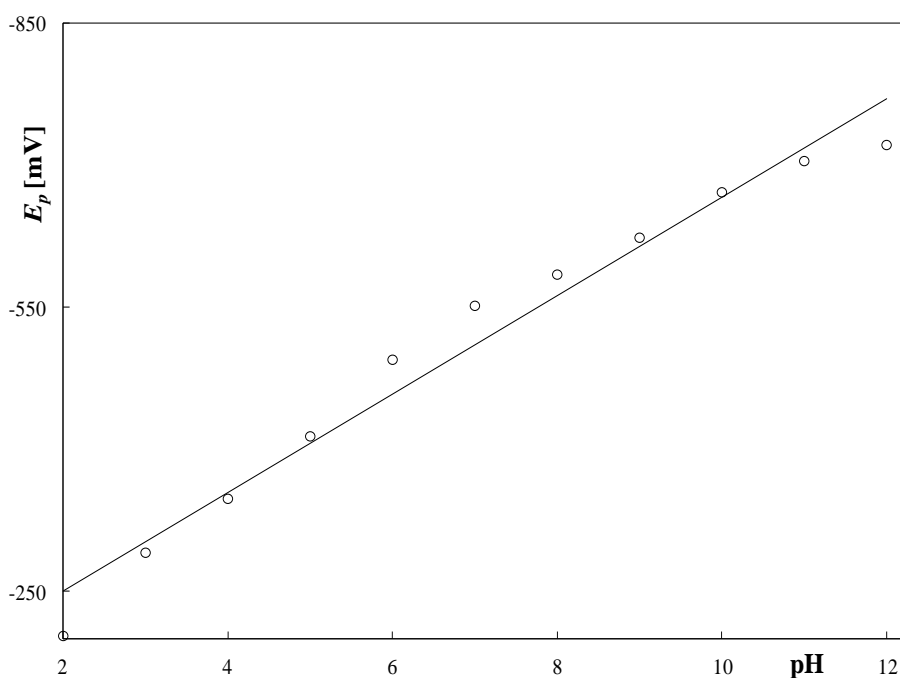
$$E_p [\text{mV}] = - 52,12 \text{ pH} - 145,26 \quad (\text{Koeficient determinace } R^2 = 0,9717).$$

Koncentrační závislosti byly naměřeny v rozmezí ($2 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-4}$) $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Obr. 9, 10). Charakteristiky kalibračních závislostí jednotlivých kalibračních řádů a L_Q jsou uvedeny v Tab. 6.



Obr. 7

Voltamogramy Aclofenolu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), měřeno technikou DC voltametrie na HMDE v prostředí směsi methanolu a BR pufru o příslušném pH v poměru 1:1 (V:V). pH BR pufru 2,0 (1); 3,0 (2); 4,0 (3); 5,0 (6); 6,0 (5); 7,0 (6); 8,0 (7); 9,0 (8); 10,0 (9); 11,0 (10) a 12,0 (11).



Obr. 8

Závislost potenciálu piku E_p Aclofenolu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) na pH pufru. Měřeno DC voltametrií na HMDE v prostředí směsi methanolu a BR pufru o příslušném pH v poměru 1:1 (V:V).

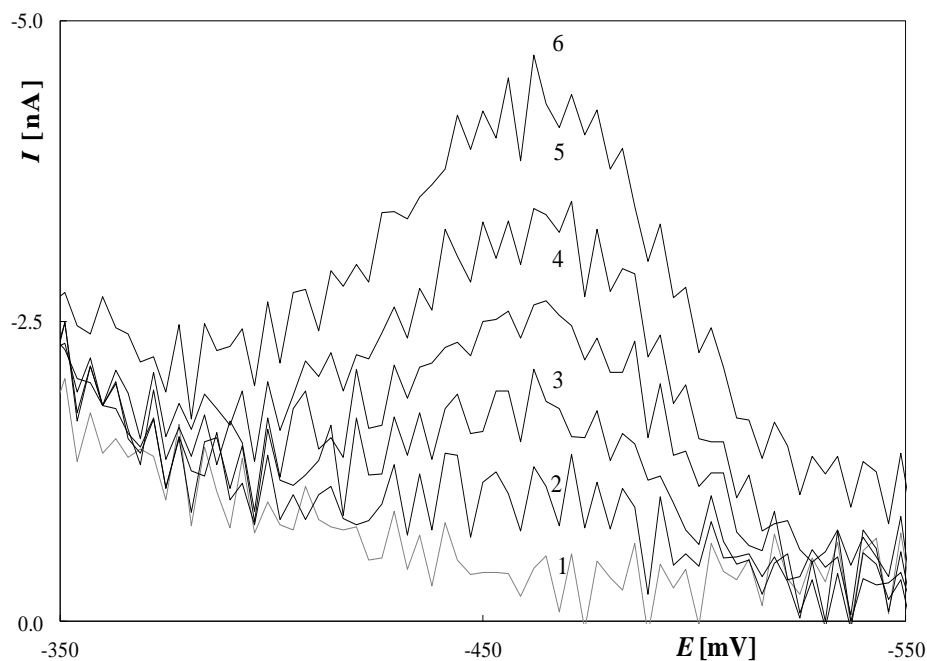
Tab. 5

Vliv pH na DC voltamogramy Aclofenu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) na HMDE v prostředí směsi methanolu a BR pufru o příslušném pH v poměru 1:1 (V:V).

pH	E_p [mV]	I_p [nA]
2,0	- 203	- 1308
3,0	- 291	- 1199
4,0	- 348	- 1286
5,0	- 414	- 1246
6,0	- 495	- 1258
7,0	- 552	- 1340
8,0	- 585	- 1142
9,0	- 624	- 1217
10,0	- 672	- 1094
11,0	- 705	- 1082
12,0	- 722	- 897

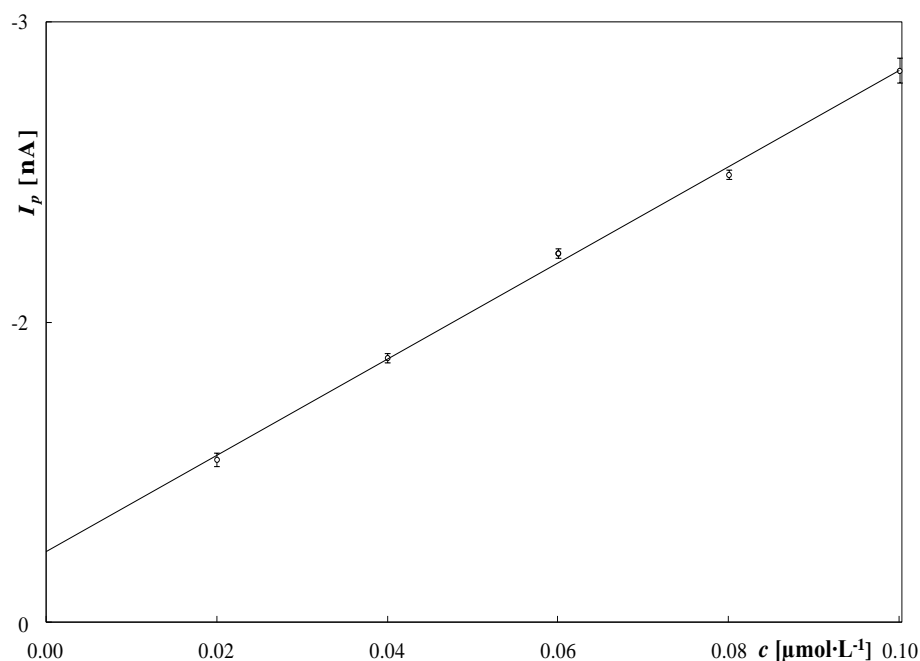
E_p – potenciál píku

I_p – proud píku



Obr. 9

DC voltamogramy Aclofenolu nejnižšího koncentračního řádu měřené na HMDE v prostředí směsi methanolu a BR pufru v poměru 1:1 (V:V) o pH 7. Koncentrace Aclofenolu $c = 0$ (1) – základní elektrolyt [BR pufr o pH 7 a methanol v poměru 1:1 (V:V)]; $2 \cdot 10^{-8}$ (2); $4 \cdot 10^{-8}$ (3); $6 \cdot 10^{-8}$ (4); $8 \cdot 10^{-8}$ (5) a $1 \cdot 10^{-7}$ mol·L⁻¹ (6).



Obr. 10

Závislost proudu píku I_p na koncentraci Aclofenolu v rozmezí koncentrací ($2 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-7}$) mol·L⁻¹. Měřeno technikou DC voltametrie na HMDE v prostředí směsi methanolu a BR pufru o pH 7 v poměru 1:1 (V:V).

Tab. 6

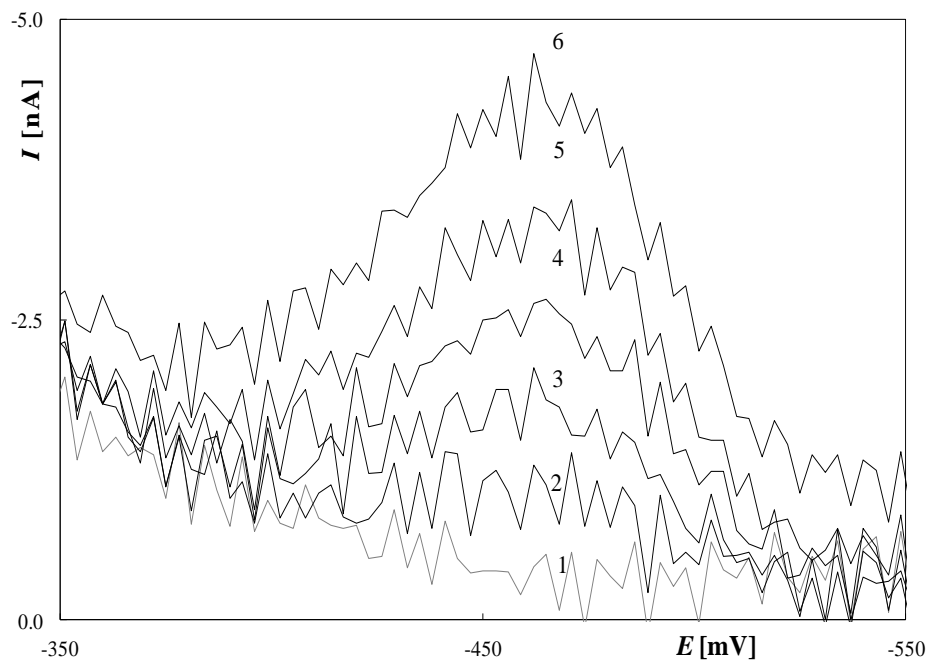
Parametry kalibračních přímek pro stanovení herbicidu Aclonifenu metodou DC voltametrie na HMDE v prostředí směsi methanolu a BR pufru o pH 7 v poměru 1:1 (V:V).

c [mol·L ⁻¹]	Směrnice [nA·μmol·L ⁻¹]	Úsek [nA]	Koeficient determinace	L_Q [μmol·L ⁻¹]
$(2 - 10) \cdot 10^{-5}$	- 29,64	114,0	0,9959	-
$(2 - 10) \cdot 10^{-6}$	- 31,56	10,78	0,9960	-
$(2 - 10) \cdot 10^{-7}$	- 28,79	- 0,538	0,9997	-
$(2 - 10) \cdot 10^{-8}$	- 23,99	- 0,356	0,9981	0,01

3.1.2 DC voltametrie Aclonifenu v prostředí BR pufru

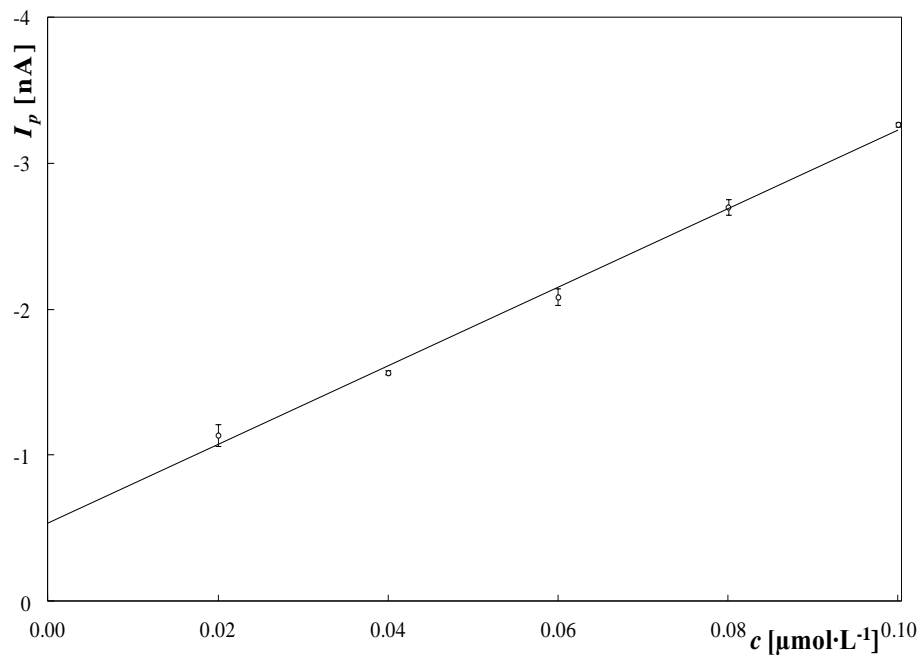
Při tomto měření bylo pozorováno chování roztoku Aclonifenu v prostředí BR pufru. V předchozí kapitole byl studován vliv pH na chování látky v směsi BR pufru a methanolu 1:1 (V:V) pro koncentraci Aclonifenu $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (viz 3.1.1), pro porovnání s touto metodou je v této kapitole Aclonifen stanoven v pouze BR pufru o pH 7, tj. při stejném – optimálním pH.

Koncentrační závislosti byly naměřeny v rozmezí $(2 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-6}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Obr. 11, 12). Charakteristiky kalibračních závislostí jednotlivých koncentračních řádů a L_Q jsou uvedeny v Tab. 7. Vyšší koncentrační řády nebylo možno naměřit kvůli omezené rozpustnosti látky v polárním prostředí (BR pufr). Při vyšších koncentracích sledované látky v roztoku dochází k překročení součinu rozpustnosti, které má za následek vysrážení dané látky v roztoku.



Obr. 11

DC voltamogramy Aclofenolu nejnižšího koncentračního řádu měřené na HMDE v prostředí BR pufru o pH 7. Koncentrace Aclofenolu $c = 0$ (1) – základní elektrolyt (BR pufr o pH 7); $2 \cdot 10^{-8}$ (2); $4 \cdot 10^{-8}$ (3); $6 \cdot 10^{-8}$ (4); $8 \cdot 10^{-8}$ (5) a $1 \cdot 10^{-7}$ mol·L⁻¹ (6).



Obr. 12

Závislost proudu píku I_p na koncentraci Aclofenolu v rozmezí koncentrací ($2 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-7}$) mol·L⁻¹. Měřeno technikou DC voltametrie na HMDE v prostředí BR pufru o pH 7.

Tab. 7

Parametry kalibračních přímek pro stanovení herbicidu Aclonifenu metodou DC voltametrie na HMDE v prostředí BR pufru o pH 7.

c [mol·L ⁻¹]	Směrnice [nA·μmol·L ⁻¹]	Úsek [nA]	Koeficient determinace	L_Q [μmol·L ⁻¹]
$(2 - 10) \cdot 10^{-6}$	- 57,16	- 51,26	0,9920	-
$(2 - 10) \cdot 10^{-7}$	- 35,43	- 1,571	0,9978	-
$(2 - 10) \cdot 10^{-8}$	- 26,96	- 0,533	0,9958	0,03

3.2 Diferenční pulsní voltametrie Aclonifenu

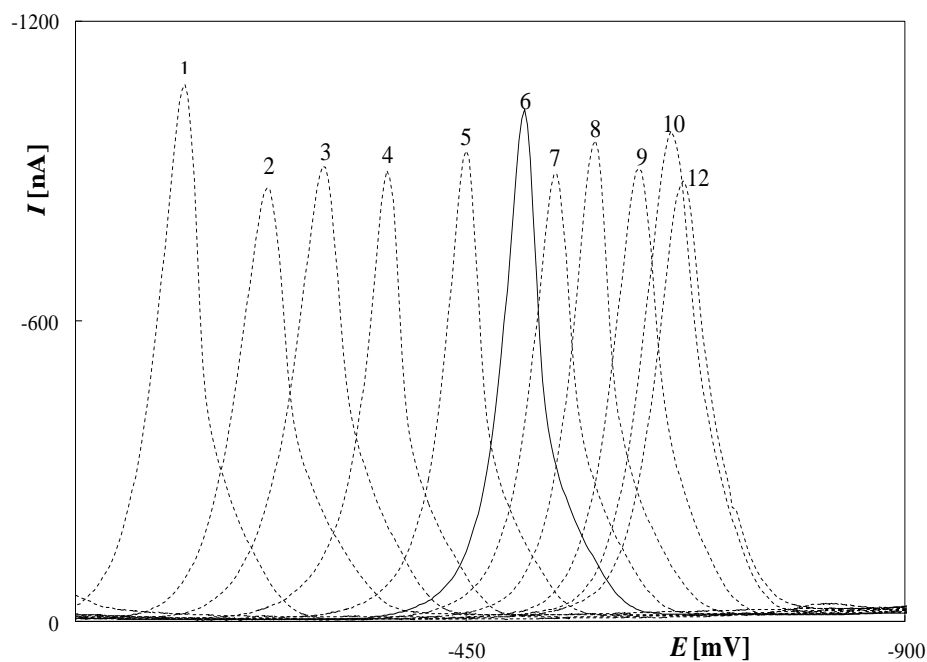
3.2.1 Diferenční pulsní voltametrie Aclonifenu v prostředí směsi methanolu a BR pufru

Při tomto měření byl pozorován vliv pH na chování roztoku Aclonifenu o koncentraci $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ v prostředí směsi methanolu a BR pufru v poměru 1:1 (V:V). Bylo prostudováno chování látky při hodnotách BR pufru pH 2 až pH 12. Příslušné voltamogramy jsou zobrazeny na Obr. 13. Zjištěné závislosti I_p a E_p byly zaznamenány v Tab. 8. Studovaná látka poskytuje v celém rozmezí pH pouze jeden pík. Výška píků při pH 2 je nejvyšší, u pH 3 výška píku klesla, poté kolísavě stoupá až do pH 7. Výška píku při pH 7 je druhá nejvyšší. Od pH 8 do pH 12 výšky píků střídavě kolísají, avšak nedosahují svými výškami hodnot při pH 7 ani pH 2. Nejvyšší pík poskytuje látka při pH 2, avšak při tomto pH docházelo k interferenci nečistot obsažených v základním elektrolytu, což znemožňovalo stanovení nízkých koncentrací zkoumané látky. Proto bylo pro měření kalibračních závislostí Aclonifenu zvoleno pH BR pufru 7, jelikož při tomto pH k interferenci nedochází a signál je vyšší než u ostatních pH s výjimkou pH 2. Graficky je závislost E_p na pH zobrazena na Obr. 14. Pro měření kalibračních závislostí Aclonifenu byla jako optimální zvolena směs methanolu a BR pufru o pH 7 v poměru 1:1 (V:V).

Metodou lineární regrese byl pro závislost potenciálu píku E_p na pH vypočten vztah (Obr. 13):

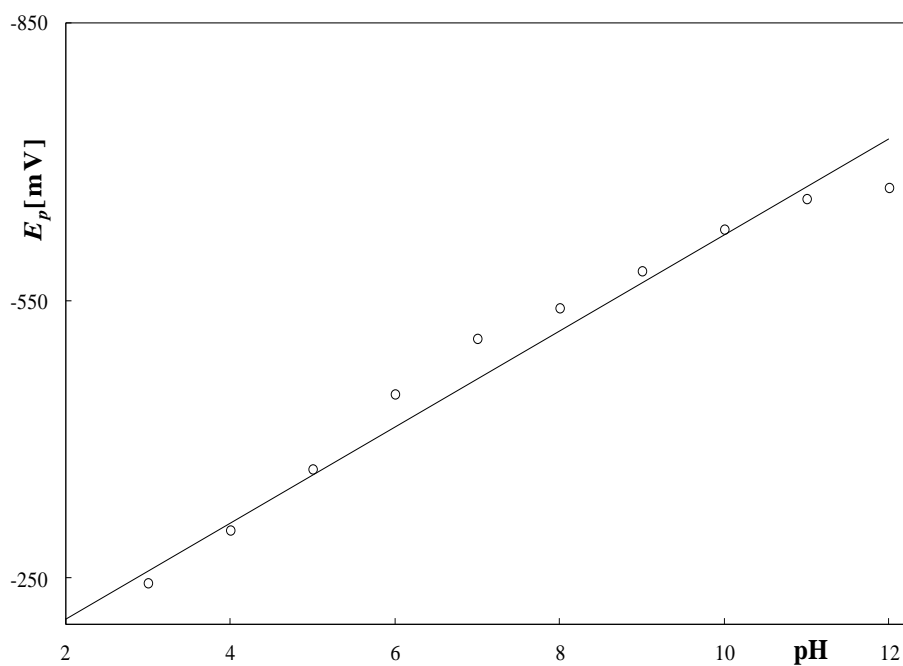
$$E_p [\text{mV}] = -51,92 \text{ pH} - 101,75 \quad (\text{Koefficient determinace } R^2 = 0,9699).$$

Koncentrační závislosti byly naměřeny v rozmezí $(2 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-4}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Obr. 15, 16). Charakteristiky kalibračních závislostí jednotlivých kalibračních řádů a L_Q jsou uvedeny v Tab. 9.



Obr. 13

Voltamogramy Aclonifenu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) měřeno technikou DPV na HMDE v prostředí směsi methanolu a BR pufru o příslušném pH v poměru 1:1 (V:V). pH BR pufru 2,0 (1); 3,0 (2); 4,0 (3); 5,0 (6); 6,0 (5); 7,0 (6); 8,0 (7); 9,0 (8); 10,0 (9); 11,0 (10) a 12,0 (11).



Obr. 14

Závislost potenciálu piku E_p Aclonifenu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) na pH pufru. Měřeno DP voltametří na HMDE v prostředí směsi methanolu a BR pufru o příslušném pH v poměru 1:1 (V:V).

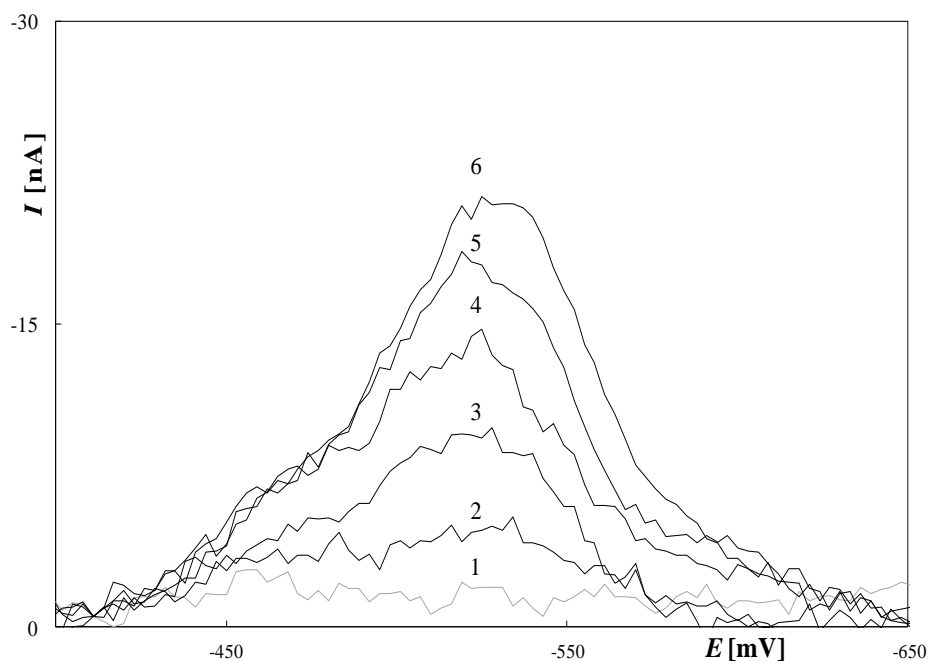
Tab. 8

Vliv pH na DP voltamogramy Aclonifenu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) na HMDE v prostředí směsi methanolu a BR pufru o příslušném pH v poměru 1:1 (V:V).

pH	E_p	I_p
	[mV]	[nA]
2,0	- 161	- 1070
3,0	- 245	- 863
4,0	- 302	- 908
5,0	- 368	- 901
6,0	- 449	- 941
7,0	- 509	- 1020
8,0	- 542	- 897
9,0	- 582	- 952
10,0	- 627	- 901
11,0	- 660	- 972
12,0	- 672	- 881

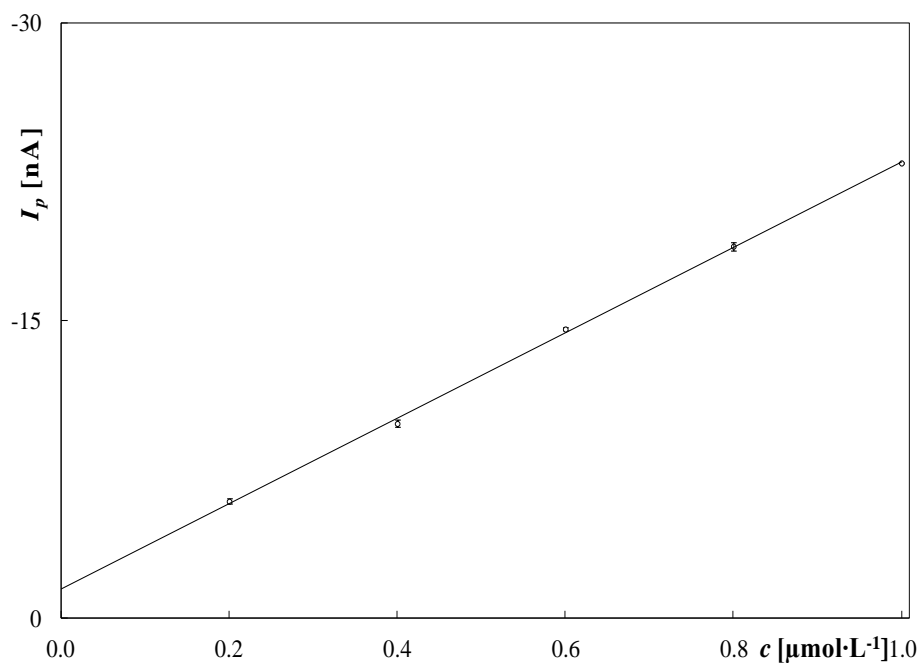
E_p – potenciál píku

I_p – proud píku



Obr. 15

DP voltamogramy Aclonifenu nejnižšího koncentračního řádu měřené na HMDE v prostředí směsi methanolu a BR pufru o pH 7 v poměru 1:1 (V:V). Koncentrace Aclonifenu $c = 0$ (1) – základní elektrolyt [(BR pufr o pH 7 a methanol v poměru 1:1 (V:V)]; $2 \cdot 10^{-7}$ (2); $4 \cdot 10^{-7}$ (3); $6 \cdot 10^{-7}$ (4); $8 \cdot 10^{-7}$ (5) a $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (6).



Obr. 16

Závislost proudu píku I_p na koncentraci Aclonifenu v rozmezí koncentrací $(2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Měřeno technikou DP voltametrie na HMDE v prostředí směsi methanolu a BR pufru o pH 7 v poměru 1:1 (V:V).

Tab. 9

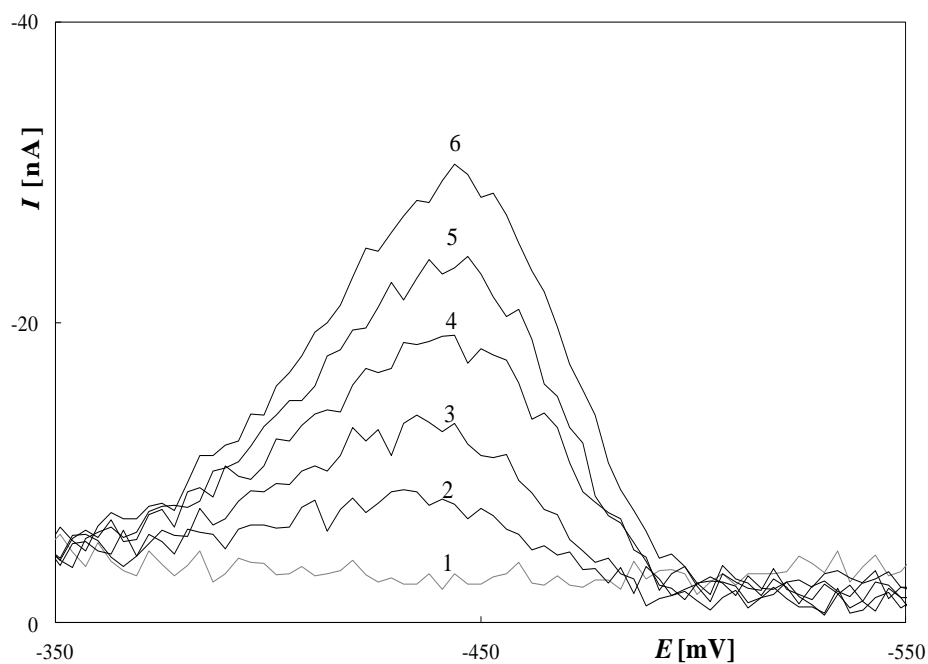
Parametry kalibračních přímek pro stanovení herbicidu Aclonifenu metodou DP voltametrie na HMDE v prostředí směsi methanolu a BR pufru o pH 7 v poměru 1:1 (V:V).

c [mol·L ⁻¹]	Směrnice [nA·μmol·L ⁻¹]	Úsek [nA]	Koeficient korelace	L_Q [μmol·L ⁻¹]
$(2 - 10) \cdot 10^{-5}$	- 26,13	- 141,7	0,9931	-
$(2 - 10) \cdot 10^{-6}$	- 27,16	11,59	0,9966	-
$(2 - 10) \cdot 10^{-7}$	- 21,55	- 1,462	0,9993	0,06

3.2.2 Diferenční pulsní voltametrie Aclonifenu v prostředí BR pufru

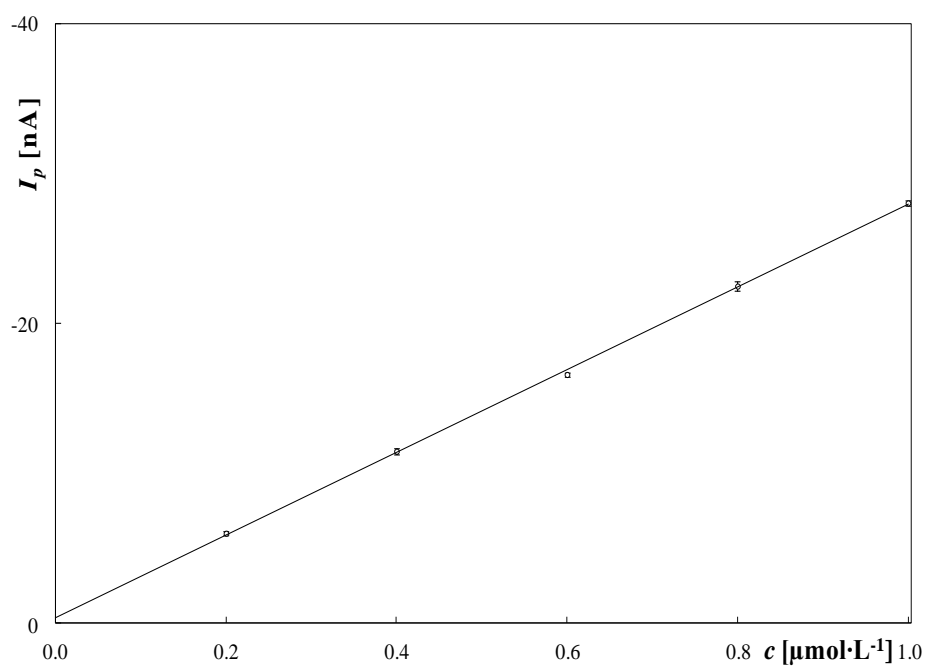
Při tomto měření bylo pozorováno chování roztoku Aclonifenu v prostředí BR pufru. V kapitole 3.2.1 byl studován vliv pH na chování látky v směsi BR pufru a methanolu 1:1 (V:V) pro koncentraci Aclonifenu $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (viz kap. 3.2.1), pro porovnání s touto metodou je v této kapitole Aclonifen stanoven pouze v prostředí BR pufru o pH 7, tj. při stejných podmínkách metody – při stejném pH.

Koncentrační závislosti byly naměřeny v rozmezí $(2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Obr. 17, 18). Charakteristiky kalibračních závislostí jednotlivých kalibračních řádů a L_D jsou uvedeny v Tab. 10. Vyšší koncentrační řády nebylo možno naměřit kvůli omezené rozpustnosti látky v polárním prostředí (BR pufr). Při vyšších koncentracích sledované látky v roztoku dochází k překročení součinu rozpustnosti, které má za následek vysrážení dané látky v roztoku.



Obr. 17

DP voltamogramy Aclonifenu nejnižšího koncentračního řádu měřené na HMDE v prostředí BR pufru o pH 7. Koncentrace Aclonifenu $c = 0$ (1) – základní elektrolyt (BR pufr o pH 7); $2 \cdot 10^{-7}$ (2); $4 \cdot 10^{-7}$ (3); $6 \cdot 10^{-7}$ (4); $8 \cdot 10^{-7}$ (5) a $1 \cdot 10^{-6}$ mol·L⁻¹ (6).



Obr. 18

Závislost proudu píku I_p na koncentraci Aclonifenu v rozmezí koncentrací ($2 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-6}$) mol·L⁻¹. Měřeno technikou DP voltametrie na HMDE v prostředí BR pufru o pH 7.

Tab. 10

Parametry kalibračních přímek pro stanovení herbicidu Aclonifenu metodou DP voltametrie na HMDE v prostředí BR pufru o pH 7.

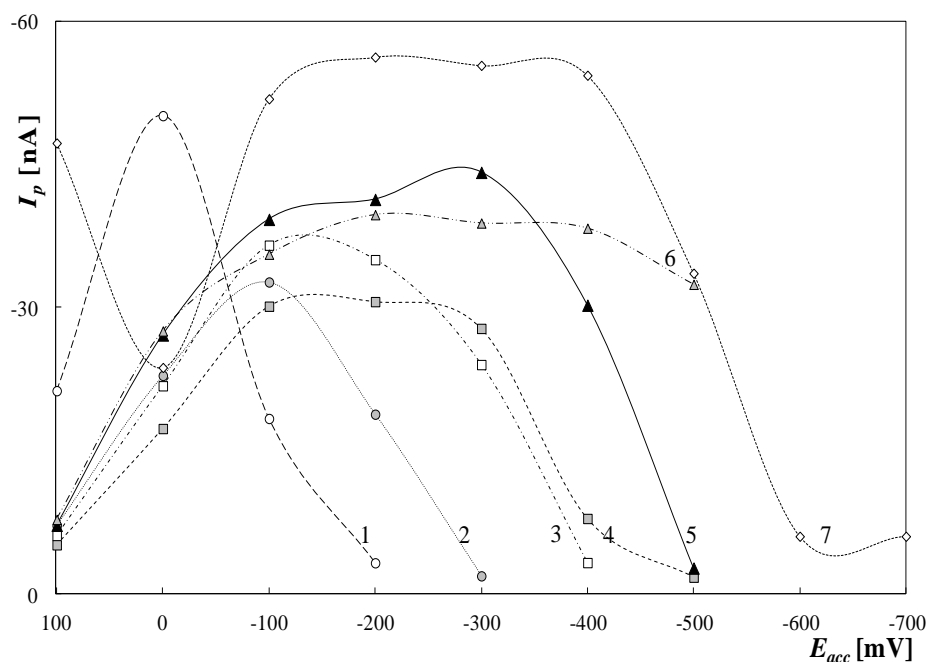
c [mol·L ⁻¹]	Směrnice [nA·μmol·L ⁻¹]	Úsek [nA]	Koeficient korelace	L_Q [μmol·L ⁻¹]
$(2 - 10) \cdot 10^{-6}$	- 42,97	8,256	0,9983	-
$(2 - 10) \cdot 10^{-7}$	- 27,52	- 0,407	0,9996	0,06

3.3 Adsorpční rozpouštěcí voltametrie aclonifenu

Pro dosažení nižší meze stanovitelnosti, než u klasických metod, byla použita u vzorků Aclonifenu metoda DC adsorpční rozpouštěcí voltametrie (DC AdSV) na HMDE. Metoda DC voltametrie vykazovala při předchozích měřeních nižší mez stanovitelnosti než DP voltametrie (při metodě DPV byl zaznamenán vyšší šum, tudíž poměr signálu k šumu byl nižší, a tím je dána vyšší mez stanovitelnosti) (viz kap. 3.1 – Tab. 6, 7 a kap 3.2 – Tab. 9, 10). Nejprve bylo hledáno optimální pH a optimální vložený potenciál E_{acc} , za konstantní doby akumulace $t_{acc} = 60$ s (během této doby akumulace byl roztok míchán automatickým míchátkem). Výsledek byl porovnáván s výškou píku látky získanou za $t_{acc} = 0$ s a $E_{acc} = 0$ mV. Zjištěné závislosti I_p na E_{acc} byly zaznamenány v Tab. 11. Při měření závislosti výšky píku látky na vloženém potenciálu bylo prostudováno chování Aclonifenu koncentraci $c = 1 \cdot 10^{-7}$ mol·L⁻¹ v prostředí BR pufru při hodnotách BR pufru pH 2 až pH 12. Příslušné voltamogramy jsou zobrazeny na Obr. 19. Při jednotlivých měřeních byly proměřovány potenciály akumulace v rozmezí potenciálů 100 mV až po potenciál píku látky E_p (viz kap. 3.1 – Tab. 5).

Jako optimální byl zvolen BR pufr o pH 8 a vložený potenciál akumulace $E_{acc} = -300$ mV. Při nalezeném optimálním pH a optimálním potenciálu akumulace E_{acc} byla měřena časová závislost, pro určení optimální doby akumulace pro získání co nejvyššího I_p . Závislost proudu píku I_p na t_{acc} byla měřena pro každý koncentrační řád zvlášť, pro dosažení nejnižší meze stanovitelnosti (Obr. 20, 21).

Koncentrační závislosti byly naměřeny v rozmezí $(2 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-7})$ mol·L⁻¹ (Obr. 22, 23). Charakteristiky kalibračních závislostí jednotlivých kalibračních řádů a L_Q jsou uvedeny v Tab. 12.



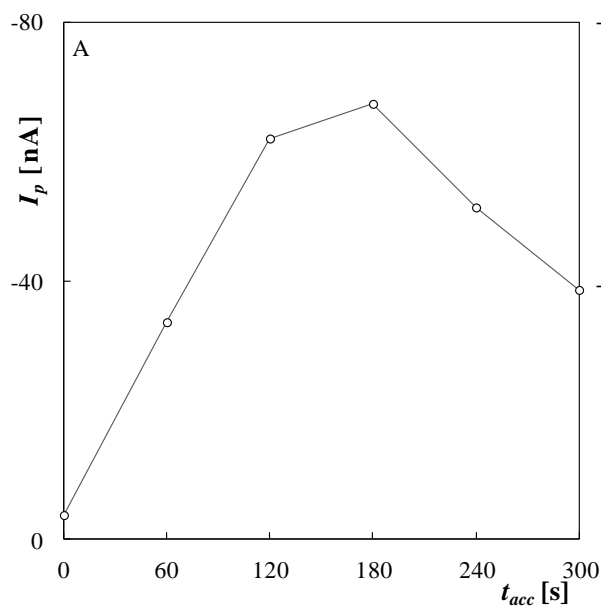
Obr. 19

Závislosti proudu píků I_p Aclofenolu ($c = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) na vloženém potenciálu E_{acc} . Měřeno technikou DC AdSV na HMDE v prostředí BR pufru o příslušném pH, pH BR pufru 2,0 (1, ○); 4,0 (2, ●); 6,0 (3, □); 7,0 (4, ■); 8,0 (5, ▲); 10,0 (6, ▲) a 12,0 (7, ◇). $t_{acc} = 60 \text{ s}$.

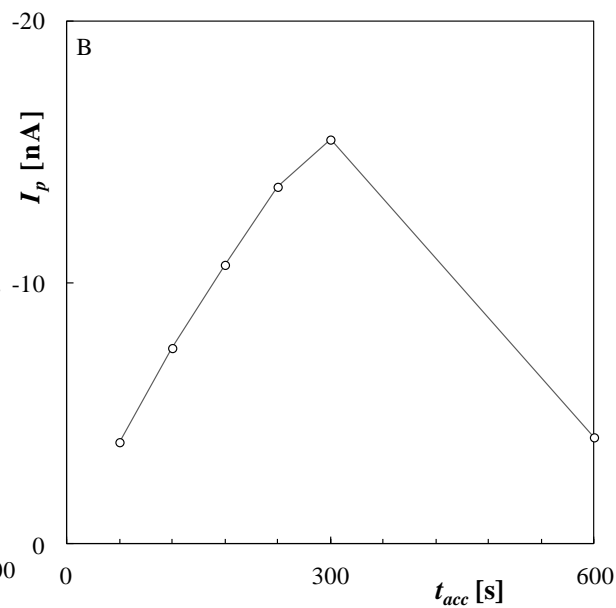
Tab. 11

Závislost proudu píků I_p , měřeno metodou DC AdSV na HMDE, na pH BR pufru a na potenciálu akumulace E_{acc} .

pH	$t_{acc} = 0 \text{ s}$		$t_{acc} = 60 \text{ s}$							
	$E_{acc} = 0 \text{ mV}$		$E_{acc} = 0 \text{ mV}$		$E_{acc} = -100 \text{ mV}$		$E_{acc} = -200 \text{ mV}$		$E_{acc} = -300 \text{ mV}$	
	E_p [mV]	I_p [nA]	E_p [mV]	I_p [nA]	E_p [mV]	I_p [nA]	E_p [mV]	I_p [nA]	E_p [mV]	I_p [nA]
2	-160	-7,8	-165	-50,1	-	-	-	-	-	-
4	-285	-3,9	-	-	-286	-32,7	-	-	-	-
6	-412	-3,9	-	-	-404	-36,6	-	-	-	-
7	-489	-3,7	-	-	-	-	-477	-30,6	-	-
8	-553	-3,2	-	-	-	-	-	-	-526	-44,2
10	-654	-8,0	-	-	-	-	-630	-39,7	-	-
12	-675	-10,6	-	-	-	-	-683	-56,2	-	-

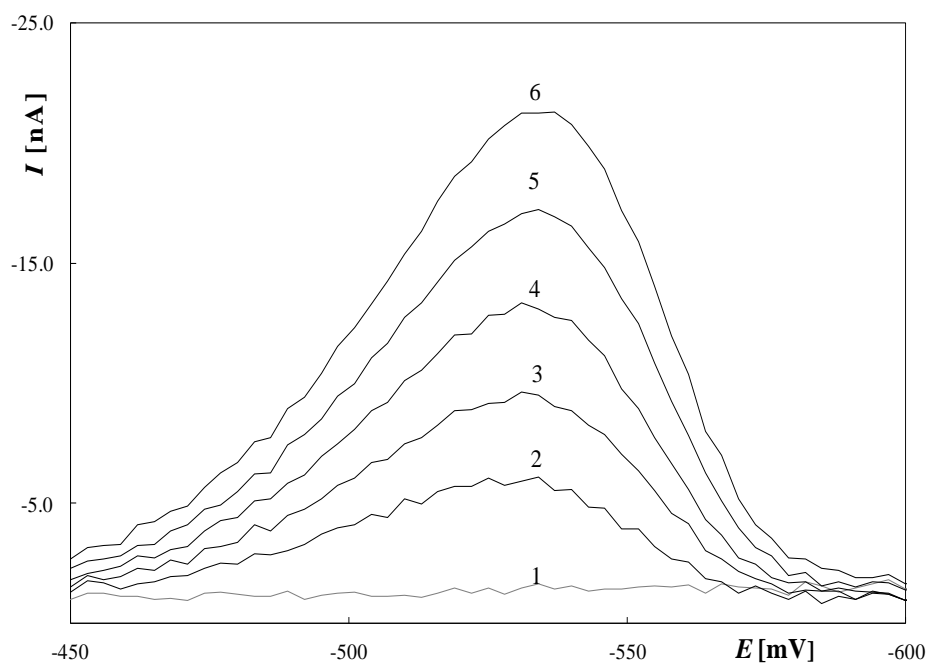


Obr. 20



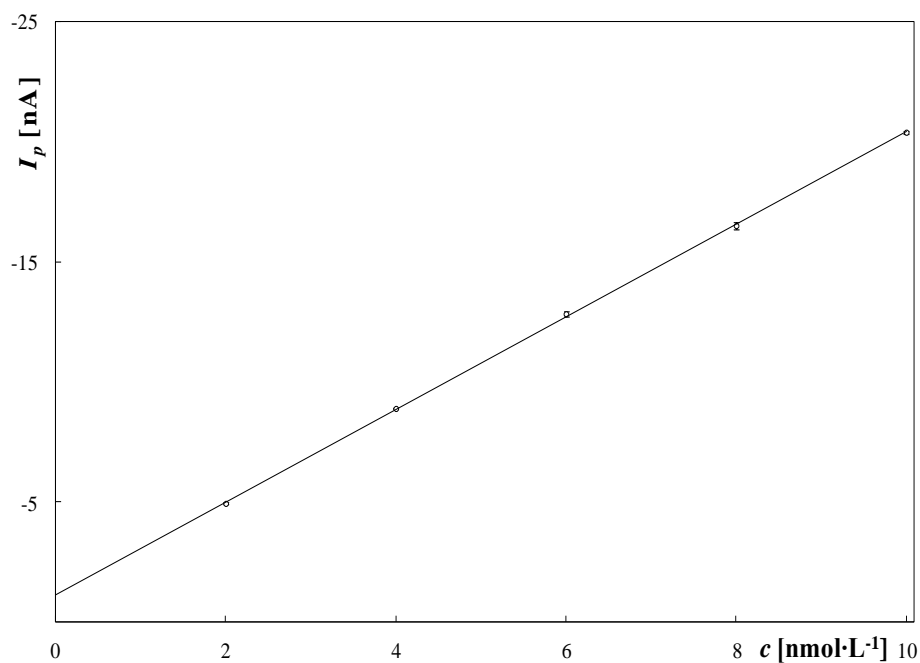
Obr. 21

Závislosti proudu píku I_p Aclonifenu o příslušné koncentraci na době akumulace t_{acc} . Měřeno technikou DC AdSV na HMDE v prostředí BR pufru o pH 8 při $E_{acc} = -300$ mV. Časová závislost pro A ($c_A = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); B ($c_B = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).



Obr. 22

Voltamogramy Aclofenolu nejnižšího koncentračního řádu měřené technikou DC AdSV na HMDE v prostředí BR pufru o pH 8, $E_{acc} = -300$ mV, $t_{acc} = 300$ s. Koncentrace Aclofenolu $c = 0$ (1) – základní elektrolyt (BR pufr o pH 8); $2 \cdot 10^{-9}$ (2); $4 \cdot 10^{-9}$ (3); $6 \cdot 10^{-9}$ (4); $8 \cdot 10^{-9}$ (5) a $1 \cdot 10^{-8}$ mol·L⁻¹ (6).



Obr. 23

Závislost proudu píku I_p na koncentraci Aclofenolu v rozmezí koncentrací ($2 \cdot 10^{-9}$ – $1 \cdot 10^{-8}$) mol·L⁻¹. Měřeno technikou DC AdSV voltametrie na HMDE v prostředí BR pufru o pH 8, $E_{acc} = -300$ mV, $t_{acc} = 300$ s.

Tab. 12

Parametry kalibračních přímek pro stanovení herbicidu Aclonifenu metodou DC AdSV na HMDE v prostředí BR pufru o pH 8, při $E_{acc} = -300 \text{ mV}$ a $[t_{acc}(2 - 10) \cdot 10^{-8}] = 180 \text{ s}$ a pro $[t_{acc}(2 - 10) \cdot 10^{-9}] = 300 \text{ s}$.

$c \text{ [mol} \cdot \text{L}^{-1}]$	Směrnice $[\text{nA} \cdot \text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}]$	Úsek $[\text{nA}]$	Koeficient korelace	L_Q $[\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}]$
$(2 - 10) \cdot 10^{-8}$	-1,068	-1,16	0,9983	-
$(2 - 10) \cdot 10^{-9}$	-1,926	-1,15	0,9998	0,16

4 STANOVENÍ ACLONIFENU V MODELOVÝCH VZORCÍCH DEIONIZOVANÉ, PITNÉ A ŘÍČNÍ VODY

Stanovení Aclonifenu v modelových vzorcích deionizované, pitné a říční vody bylo prováděno za stejných podmínek, jako při stanovení v prostředích směsi BR pufru a methanolu 1:1 (V:V) při stanovení na DME^[6] a při stanovení na HMDE (kap. 3). Pro stanovení Aclonifenu v říční vodě byla použita voda z Vltavy (Praha, Výtoň, odebraná 5. 04. 2012), hrubé nečistoty obsažené v říční vodě nebyly filtrovány, voda se nechala jen ustát. Jako pitná voda byla použita voda z vodovodního řadu v budově Chemického ústavu PřF UK Praha (před odebráním vzorku pitné vody byla voda vždy ponechána 5 minut odtéci) a dále byla použita deionizovaná voda (Millipore Milli – Q plus systém; Millipore, USA).

4.1 Polarografické stanovení v modelových vzorcích na DME

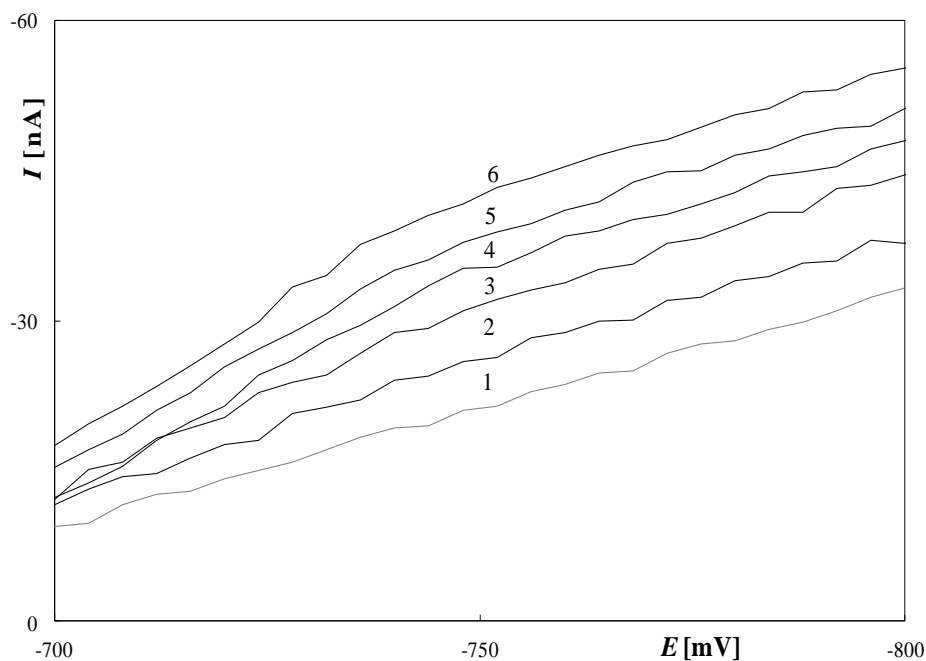
Pro polarografické stanovení bylo jako optimální zvoleno pH 12.^[6] Kalibrační závislosti byly měřeny v roztoku BR pufru o pH 12 a vzorku vody 1:9 (V:V).

Koncentrační závislosti byly u všech vzorků vod naměřeny v rozmezí $(2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ metodou TAST polarografie (Obr. 24 – 29), metodou DP polarografie (Obr. 30 – 35).

Charakteristiky kalibračních závislostí jednotlivých kalibračních řádů a L_Q jsou uvedeny v Tab. 13 pro metodu TAST polarografie a v Tab. 14 pro DP polarografii.

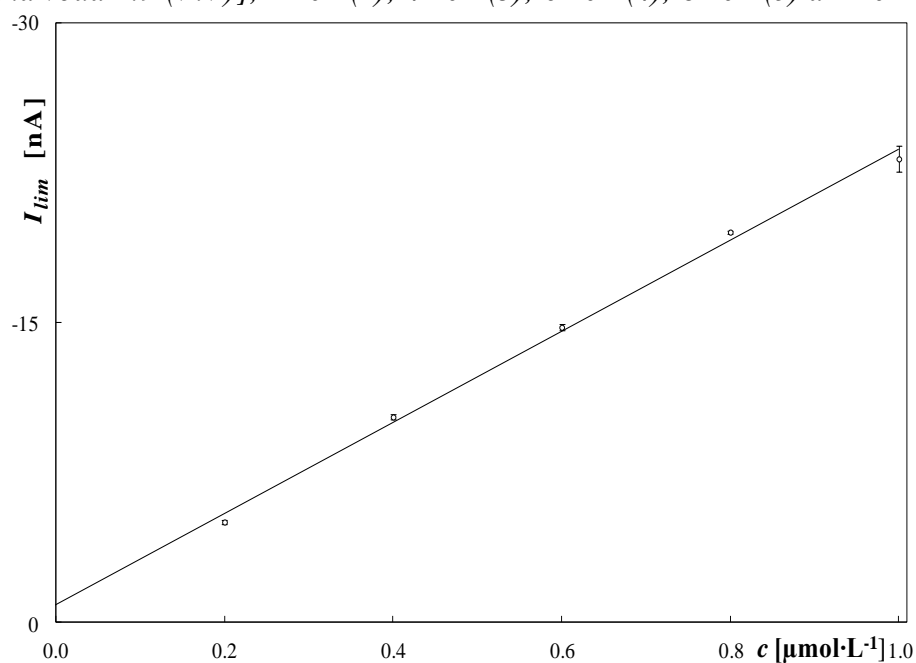
4.1.1 TAST polarografie

4.1.1.1 Deionizovaná voda



Obr. 24

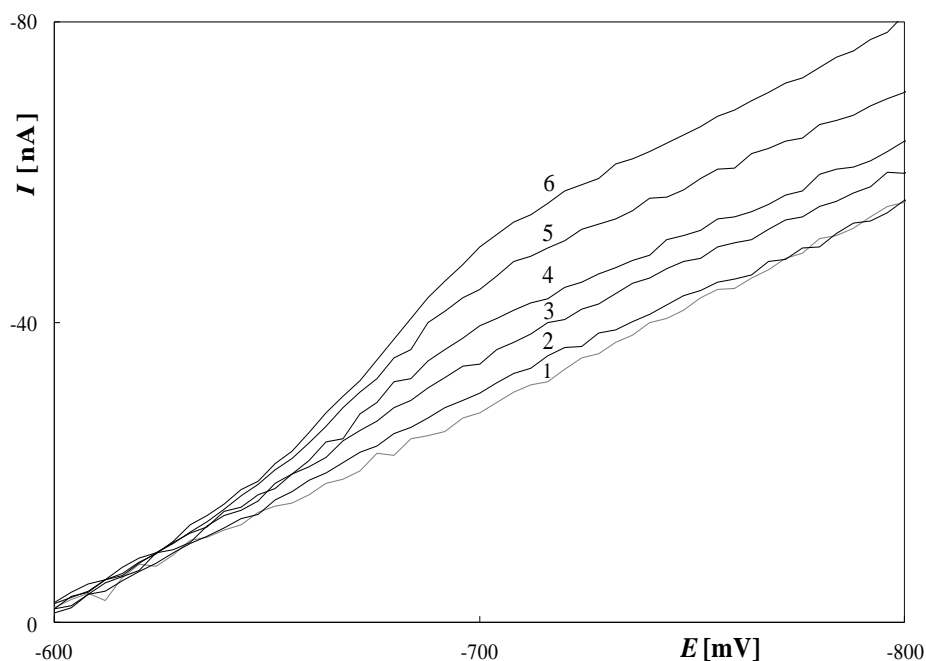
Polarogramy Aclonifenu při nejnižším dosažitelném koncentračním řádu měřené technikou TAST polarografie na DME v prostředí směsi BR pufru o pH 12 a deionizované vody 1:9 (V:V). Koncentrace Aclonifenu $c = 0$ (1) – základní elektrolyt [BR pufr o pH 12 a deionizovaná voda 1:9 (V:V)]; $2 \cdot 10^{-7}$ (2); $4 \cdot 10^{-7}$ (3); $6 \cdot 10^{-7}$ (4); $8 \cdot 10^{-7}$ (5) a $1 \cdot 10^{-6}$ mol·L⁻¹ (6).



Obr. 25

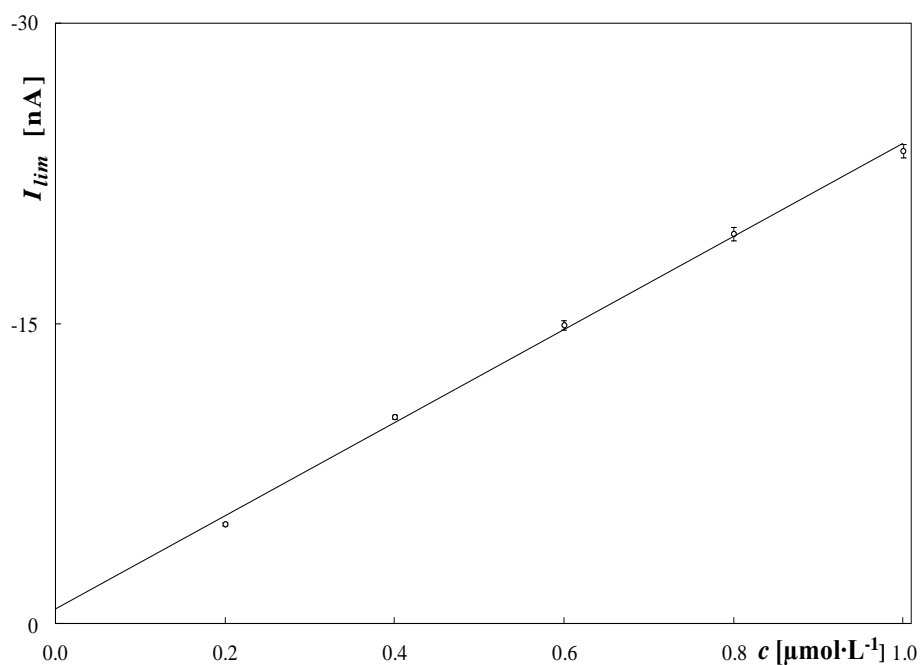
Závislost limitního proudu I_{lim} na koncentraci Aclonifenu v rozmezí koncentrací ($2 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-6}$) mol·L⁻¹. Měřeno technikou TAST polarografie na DME v prostředí směsi BR pufru o pH 12 a deionizované vody 1:9 (V:V).

4.1.1.2 Pitná voda



Obr. 26

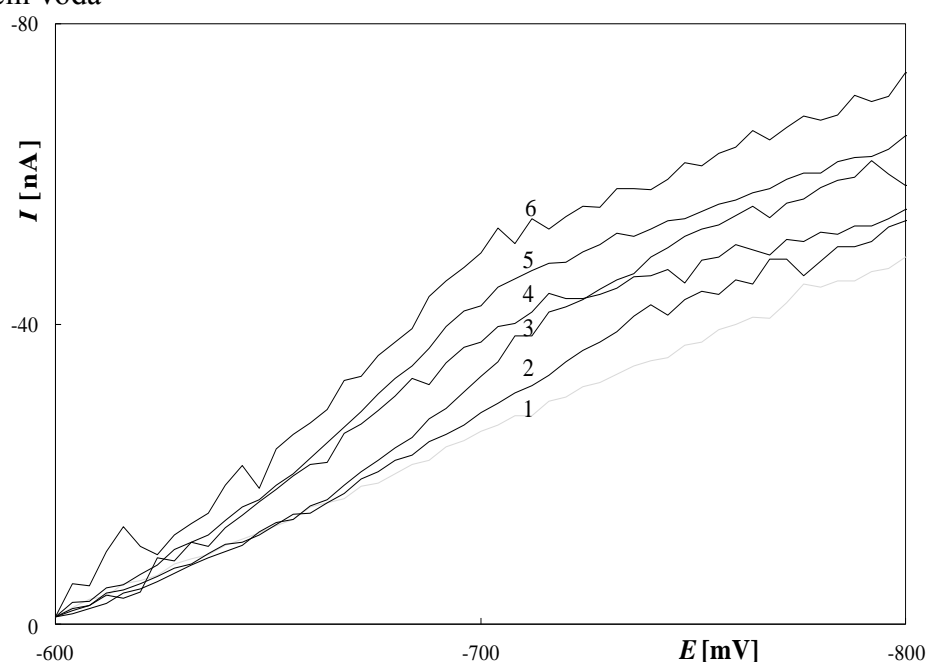
Polarogramy Aclonifenu při nejnižším dosažitelném koncentračním řádu měřené technikou TAST polarografie na DME v prostředí směsi BR pufru o pH 12 a pitné vody 1:9 (V:V). Koncentrace Aclonifenu $c = 0$ (1) – základní elektrolyt [BR pufr o pH 12 a pitná voda 1:9 (V:V)]; $2 \cdot 10^{-7}$ (2); $4 \cdot 10^{-7}$ (3); $6 \cdot 10^{-7}$ (4); $8 \cdot 10^{-7}$ (5) a $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (6).



Obr. 27

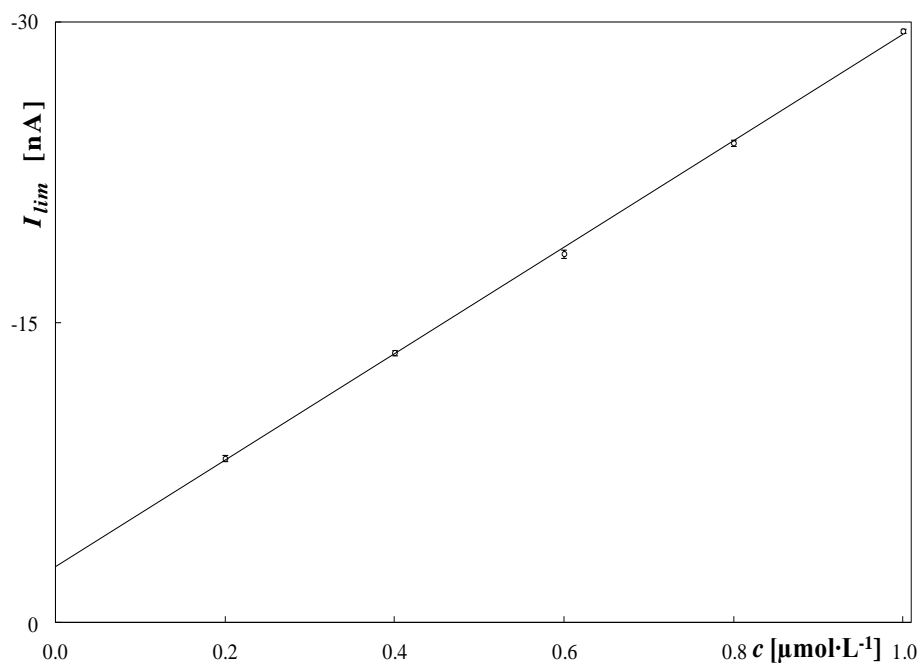
Závislost limitního proudu I_{lim} na koncentraci Aclonifenu v rozmezí koncentrací $(2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Měřeno technikou TAST polarografie na DME v prostředí směsi BR pufru o pH 12 a pitné vody 1:9 (V:V).

4.1.1.3 Říční voda



Obr. 28

Polarogramy Aclonifenu při nejnižším dosažitelném koncentračním řádu měřené technikou TAST polarografie na DME v prostředí směsi BR pufru o pH 12 a říční vody 1:9 (V:V). Koncentrace Aclonifenu $c = 0$ (1) – základní elektrolyt [BR pufr o pH 12 a říční voda 1:9 (V:V)]; $2 \cdot 10^{-7}$ (2); $4 \cdot 10^{-7}$ (3); $6 \cdot 10^{-7}$ (4); $8 \cdot 10^{-7}$ (5) a $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (6).



Obr. 29

Závislost limitního proudu I_{lim} na koncentraci Aclonifenu v rozmezí koncentrací $(2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Měřeno technikou TAST polarografie na DME v prostředí směsi BR pufru o pH 12 a říční vody 1:9 (V:V).

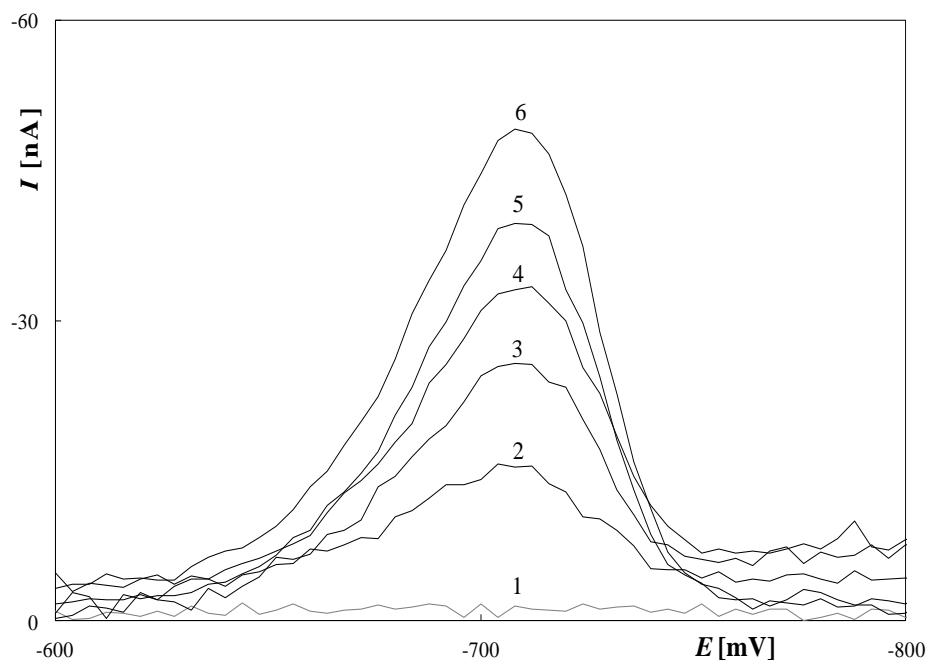
Tab. 13

Parametry kalibračních přímk pro stanovení herbicidu Aclonifenu metodou TAST polarografie na DME v prostředí směsi BR pufru o pH 12 a vzorcích vody 1:9 (V:V).

Modelový vzorek	c [mol·L ⁻¹]	Směrnice [nA·μmol·L ⁻¹]	Úsek [nA]	Koeficient korelace	L_Q [μmol·L ⁻¹]
Deionizovaná voda	$(2 - 10) \cdot 10^{-6}$	- 20,76	- 4,290	0,9998	-
	$(2 - 10) \cdot 10^{-7}$	- 22,78	- 0,822	0,9967	0,04
Pitná voda	$(2 - 10) \cdot 10^{-6}$	- 20,09	- 0,505	0,9991	-
	$(2 - 10) \cdot 10^{-7}$	- 23,21	- 0,753	0,9979	0,03
Říční voda	$(2 - 10) \cdot 10^{-6}$	- 21,40	- 4,851	0,9982	-
	$(2 - 10) \cdot 10^{-7}$	- 26,57	- 2,784	0,9995	0,06

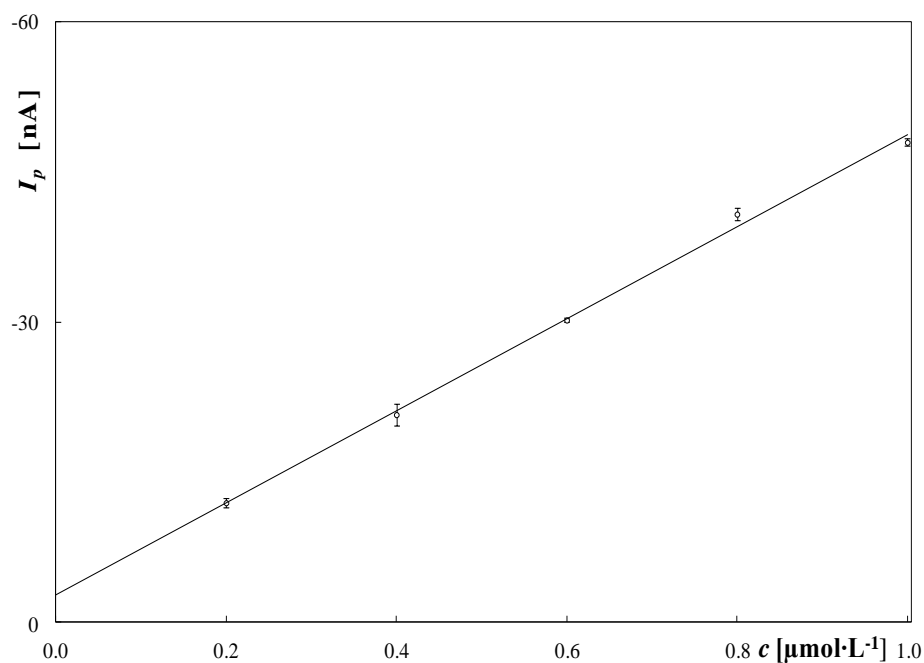
4.1.2 Diferenční pulsní polarografie

4.1.2.1 Deionizovaná voda



Obr. 30

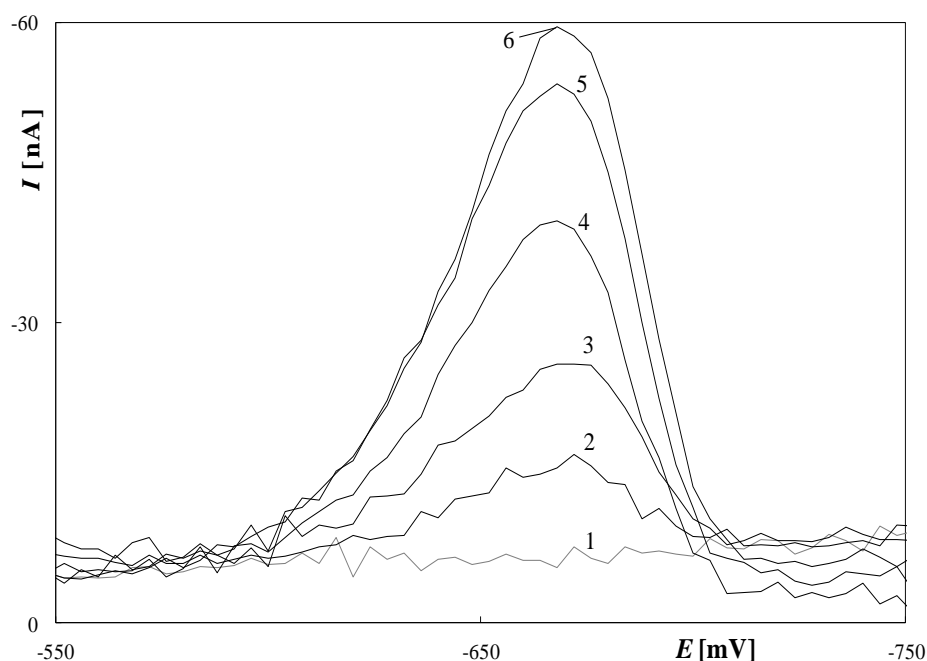
Polarogramy Aclonifenu při nejnižším dosažitelném koncentračním řádu měřené technikou DP polarografie na DME v prostředí směsi BR pufru o pH 12 a deionizované vody 1:9 (V:V). Koncentrace Aclonifenu $c = 0$ (1) – základní elektrolyt [BR pufr o pH 12 a deionizovaná voda 1:9 (V:V)]; $2 \cdot 10^{-7}$ (2); $4 \cdot 10^{-7}$ (3); $6 \cdot 10^{-7}$ (4); $8 \cdot 10^{-7}$ (5) a $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (6).



Obr. 31

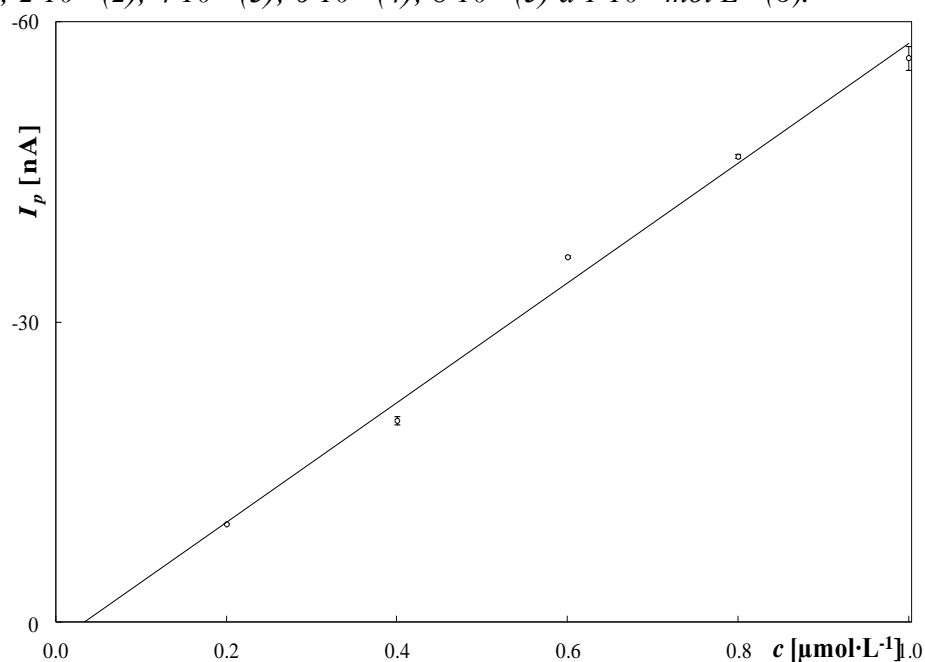
Závislost proudu píku I_p na koncentraci Aclonifenu v rozmezí koncentrací ($2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$) $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Měřeno technikou DP polarografie na DME v prostředí směsi BR pufru o pH 12 a deionizované vody 1:9 (V:V).

4.1.2.2 Pitná voda



Obr. 32

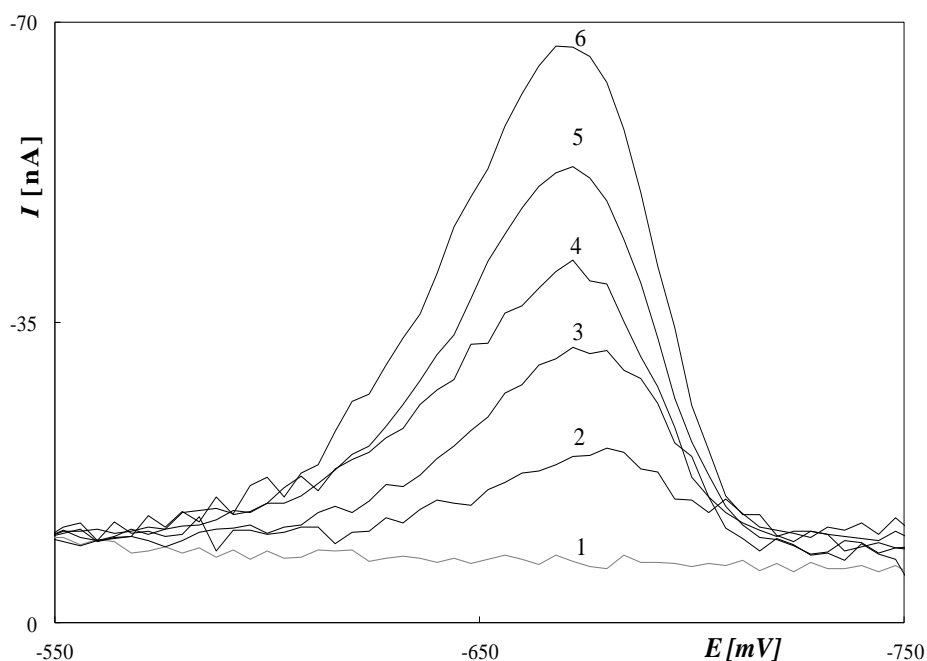
Polarogramy Aclonifenu při nejnižším dosažitelném koncentračním řádu měřené technikou DP polarografie na DME v prostředí směsi BR pufru o pH 12 a pitné vody 1:9 (V:V). Koncentrace Aclonifenu $c = 0$ (1) – základní elektrolyt [BR pufr o pH 12 a pitná voda 1:9 (V:V)]; $2 \cdot 10^{-7}$ (2); $4 \cdot 10^{-7}$ (3); $6 \cdot 10^{-7}$ (4); $8 \cdot 10^{-7}$ (5) a $1 \cdot 10^{-6}$ mol·L⁻¹ (6).



Obr. 33

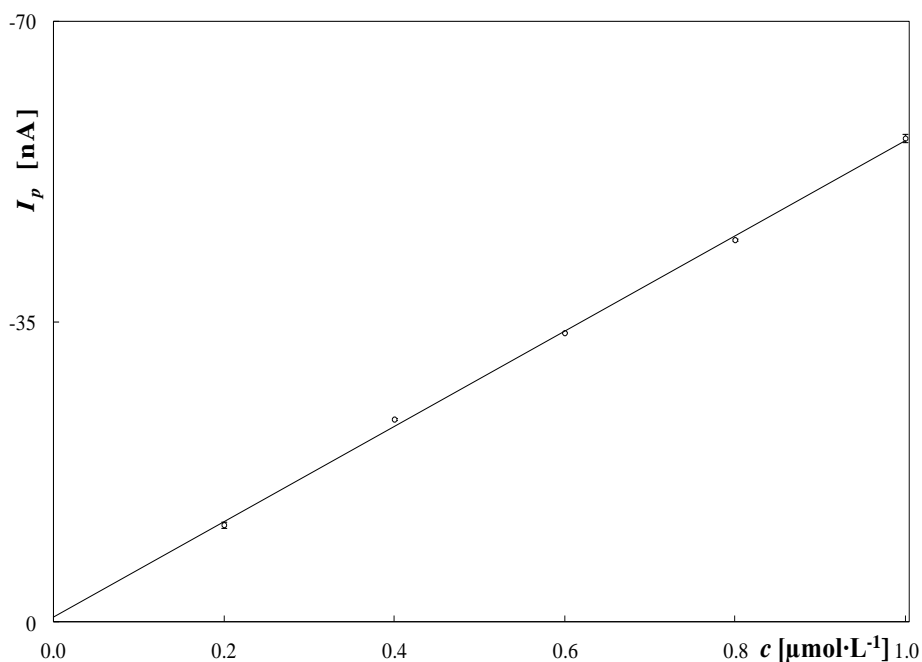
Závislost proudu píku I_p na koncentraci Aclonifenu v rozmezí koncentrací $(2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6})$ mol·L⁻¹. Měřeno technikou DP polarografie na DME v prostředí směsi BR pufru o pH 12 a pitné vody 1:9 (V:V).

4.1.2.2 Říční voda



Obr. 34

Polarogramy Aclofenolu při nejnižším dosažitelném koncentračním řádu měřené technikou DP polarografie na DME v prostředí směsi BR pufru o pH 12 a říční vody 1:9 (V:V). Koncentrace Aclofenolu $c = 0$ (1) – základní elektrolyt [BR pufr o pH 12 a říční voda 1:9 (V:V)]; $2 \cdot 10^{-7}$ (2); $4 \cdot 10^{-7}$ (3); $6 \cdot 10^{-7}$ (4); $8 \cdot 10^{-7}$ (5) a $1 \cdot 10^{-6}$ mol·L⁻¹ (6).



Obr. 35

Závislost proudu píku I_p na koncentraci Aclofenolu v rozmezí koncentrací ($2 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-6}$) mol·L⁻¹. Měřeno technikou DP polarografie na DME v prostředí směsi BR pufru o pH 12 a říční vody 1:9 (V:V).

Tab. 14

Parametry kalibračních přímek pro stanovení herbicidu Aclonifenu metodou DP polarografie na DME v prostředí směsi BR pufru o pH 12 a vzorcích vody 1:9 (V:V).

Modelový vzorek	c [mol·L ⁻¹]	Směrnice [nA·μmol·L ⁻¹]	Úsek [nA]	Koeficient korelace	L_Q [μmol·L ⁻¹]
Deionizovaná voda	$(2 - 10) \cdot 10^{-6}$	- 52,51	- 11,85	0,9997	-
	$(2 - 10) \cdot 10^{-7}$	- 46,01	- 2,706	0,9973	0,11
Pitná voda	$(2 - 10) \cdot 10^{-6}$	- 52,51	- 11,85	0,9997	-
	$(2 - 10) \cdot 10^{-7}$	- 59,75	1,962	0,9914	0,01
Říční voda	$(2 - 10) \cdot 10^{-6}$	- 51,81	9,266	0,9968	-
	$(2 - 10) \cdot 10^{-7}$	- 55,48	- 0,634	0,9991	0,07

4.2 Voltametrické stanovení v modelových vzorcích na HMDE

4.2.1 DC Voltametrie a DC adsorpční rozpouštěcí voltametrie

Pro voltametrické stanovení byla zvolena metoda DC voltametrie a DC adsorpční rozpouštěcí voltametrie na HMDE pro nižší mez stanovitelnosti než měly pulsní metody na HMDE (viz kap. 3). Pro stanovení vod bylo jako optimální zvoleno pH 7 (viz kap. 3.1). Kalibrační závislosti byly měřeny v roztoku BR pufru o pH 7 a vzorku vody 1:9 (V:V).

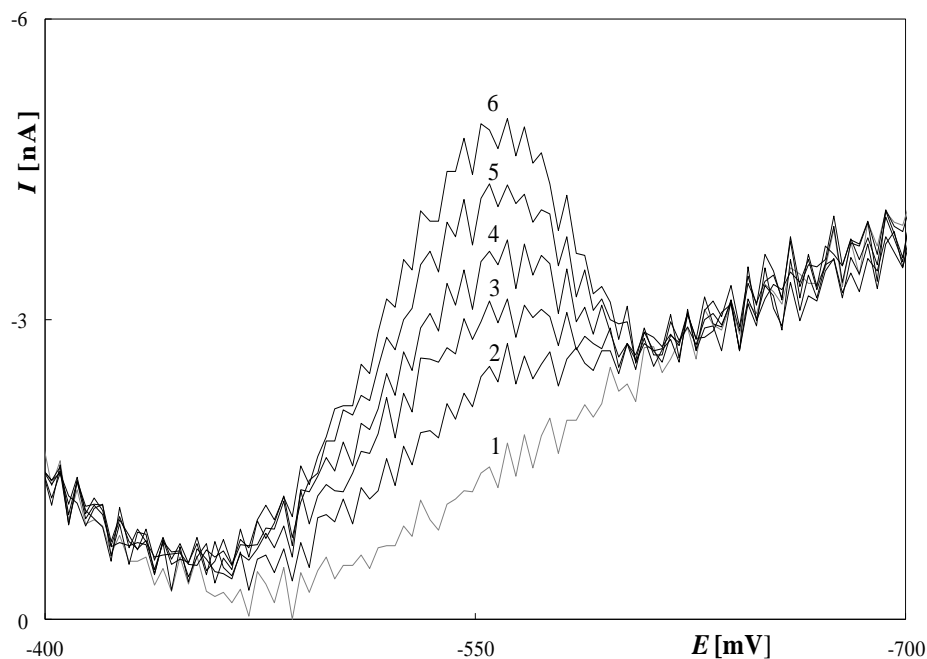
Koncentrační závislosti byly u všech vzorků vod naměřeny v rozmezí $(2 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-5}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Obr. 36, 37; 42, 43 a 48, 49) metodou DC voltametrie.

Pro možné dosažení nižší meze stanovitelnosti, byla pro modelové vzorky vod změřena také adsorpční rozpouštěcí voltametrie (AdSV) metodou DC AdSV, pro tuto metodu byly přejaty optimální podmínky stanovení (viz kapitola 3.3), jako optimální pH bylo zvoleno pH 8 a $E_{acc} = -300 \text{ mV}$. Závislost proudu píku I_p na t_{acc} byla měřena pro každý koncentrační řád zvlášť, pro dosažení co nejnižších mezí stanovitelnosti. Kalibrační závislosti byly měřeny v BR pufru o pH 8 a vzorku vody v poměru 1:9 (V:V).

Časové a koncentrační závislosti byly u všech vzorků vod změřeny v rozmezí $(2 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-7}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Obr. 38 – 41; 44 – 47 a 50 – 53).

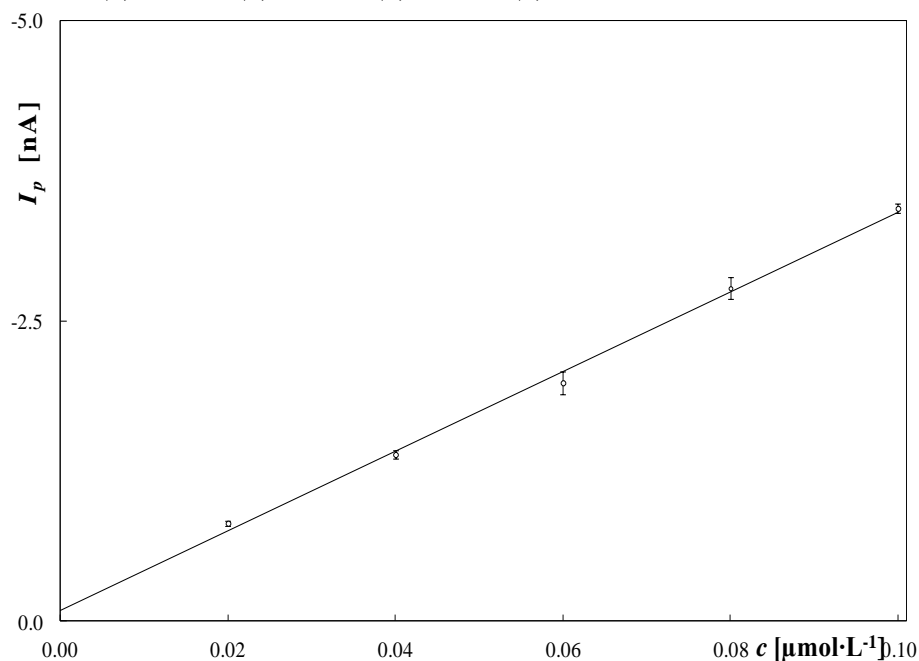
Charakteristiky kalibračních závislostí jednotlivých kalibračních řádů a L_Q jsou uvedeny v Tab. 15 a pro metodu DC voltametrie a v Tab. 16 pro DC AdSV.

4.2.1.1 Deionizovaná voda



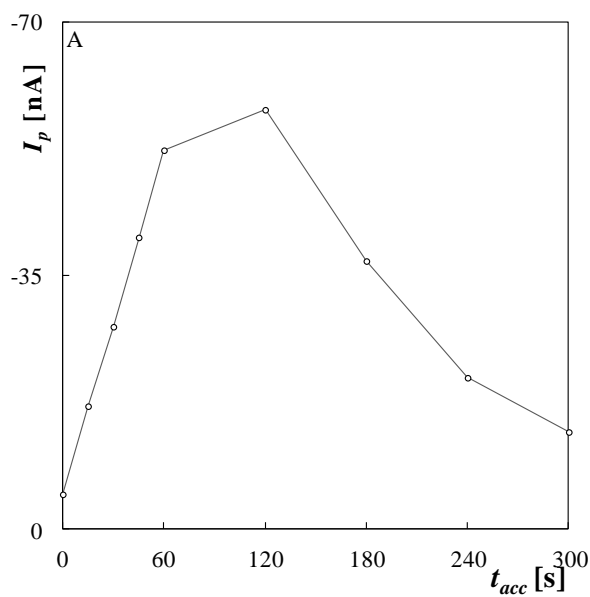
Obr. 36

Voltamogramy Aclofenolu při nejnižším dosažitelném koncentračním řádu měřené technikou DC voltametrie na HMDE v prostředí směsi BR pufru o pH 7 a deionizované vody 1:9 (V:V). Koncentrace Aclofenolu $c = 0$ (1) – základní elektrolyt [BR pufr o pH 7 a deionizovaná voda 1:9 (V:V)]; $2 \cdot 10^{-8}$ (2); $4 \cdot 10^{-8}$ (3); $6 \cdot 10^{-8}$ (4); $8 \cdot 10^{-8}$ (5) a $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (6).

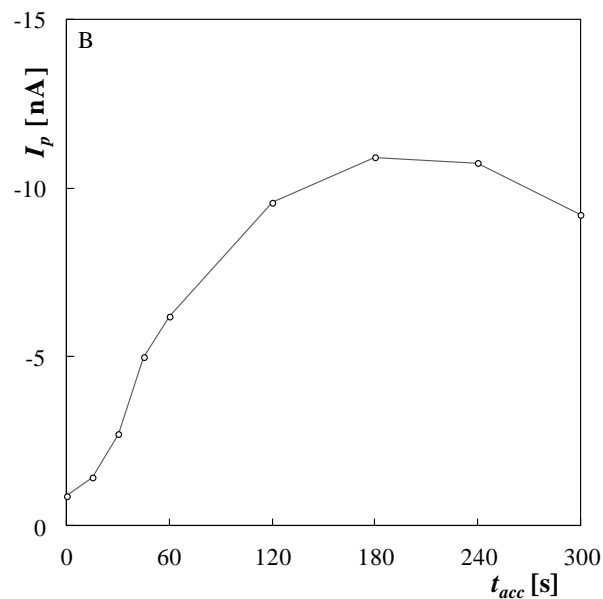


Obr. 37

Závislost proudu píku I_p na koncentraci Aclofenolu v rozmezí koncentrací $(2 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-7}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Měřeno technikou DC voltametrie na HMDE v prostředí směsi BR pufru o pH 7 a deionizované vody 1:9 (V:V).



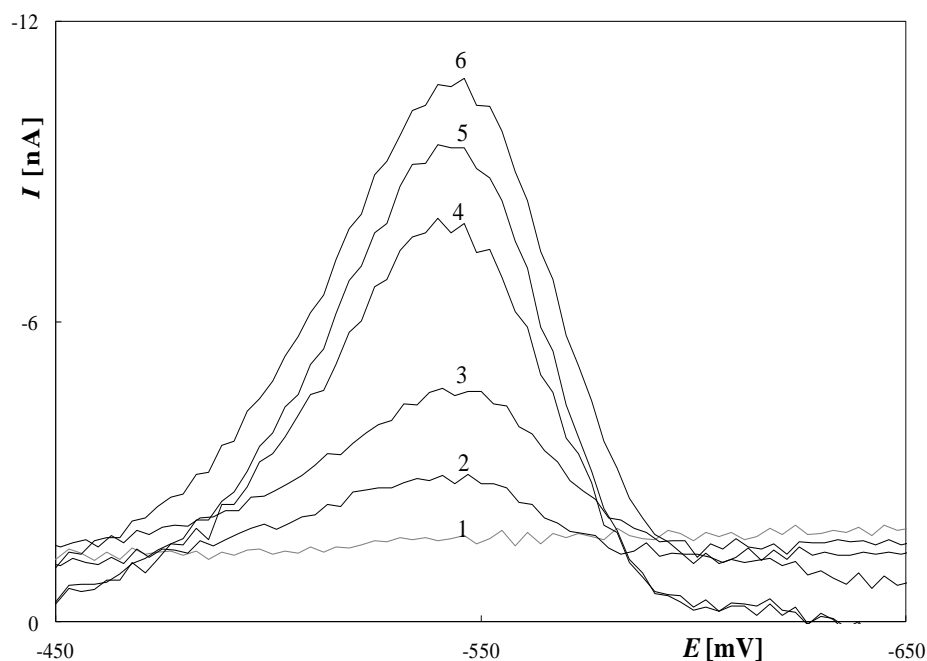
Obr. 38



Obr. 39

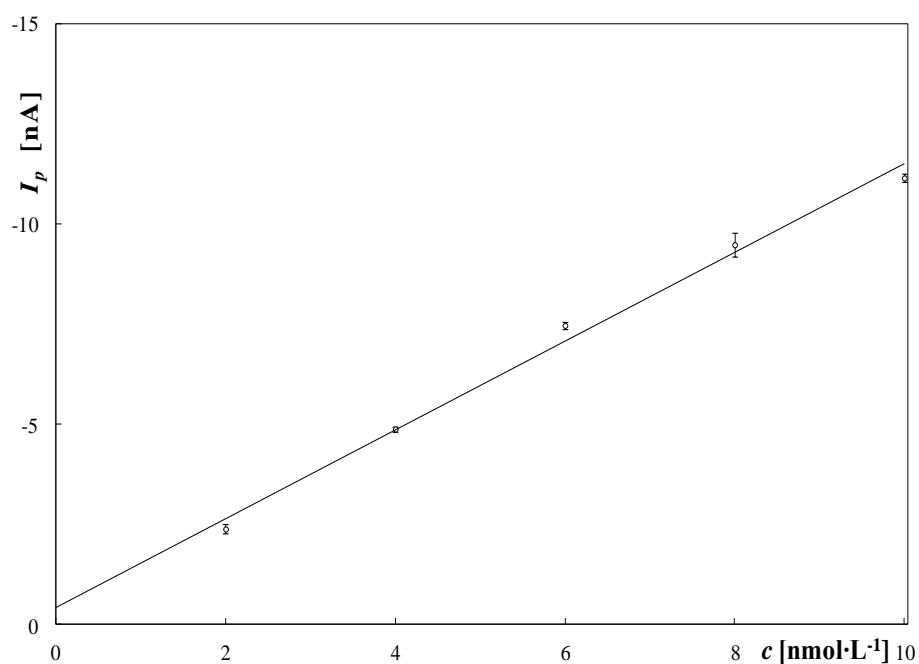
Závislosti proudu píku I_p Aclonifenu o příslušné koncentraci na době akumulace t_{acc} . Měřeno technikou DC AdSV na HMDE v prostředí směsi BR pufru o pH 8 a deionizované vody 1:9 (V:V), při $E_{acc} = -300$ mV.

Časová závislost pro A ($c_A = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); B ($c_B = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).



Obr. 40

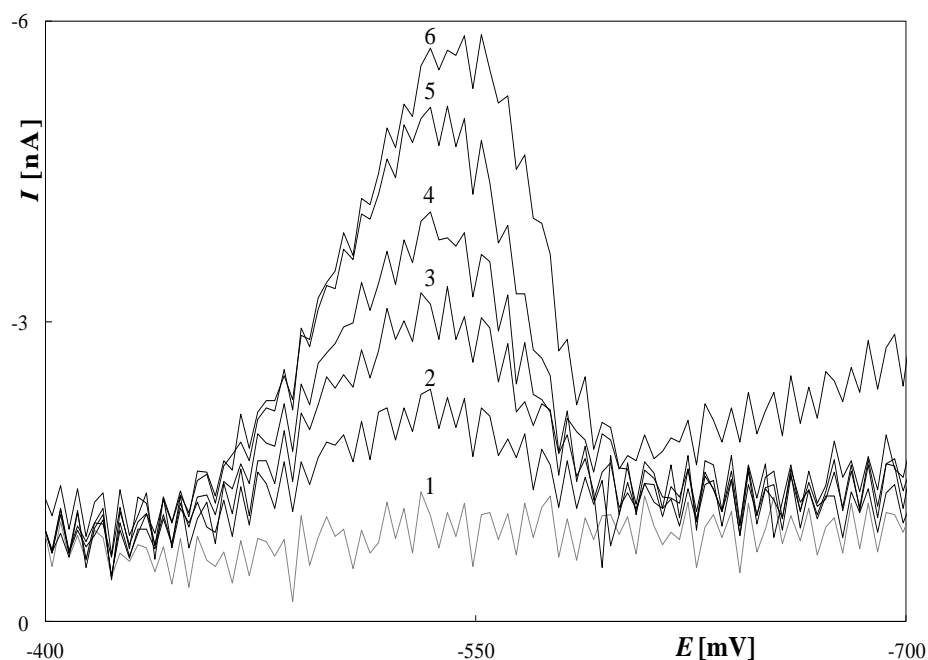
Voltamogramy Aclonifenu nejnižšího koncentračního řádu měřené technikou DC AdSV na HMDE v prostředí směsi BR pufru o pH 8 a deionizované vody 1:9 (V:V), $E_{acc} = -300$ mV, $t_{acc} = 180$ s. Koncentrace Aclonifenu $c = 0$ (1) – základní elektrolyt [(BR pufr o pH 8 a deionizovaná voda 1:9 (V:V)]; $2 \cdot 10^{-9}$ (2); $4 \cdot 10^{-9}$ (3); $6 \cdot 10^{-9}$ (4); $8 \cdot 10^{-9}$ (5) a $1 \cdot 10^{-8}$ mol·L⁻¹ (6).



Obr. 41

Závislost proudu píku I_p na koncentraci Aclonifenu v rozmezí koncentrací ($2 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-8}$) mol·L⁻¹. Měřeno technikou DC AdSV voltmetrie na HMDE v prostředí směsi BR pufru o pH 8 a deionizované vody 1:9 (V:V), $E_{acc} = -300$ mV, $t_{acc} = 180$ s.

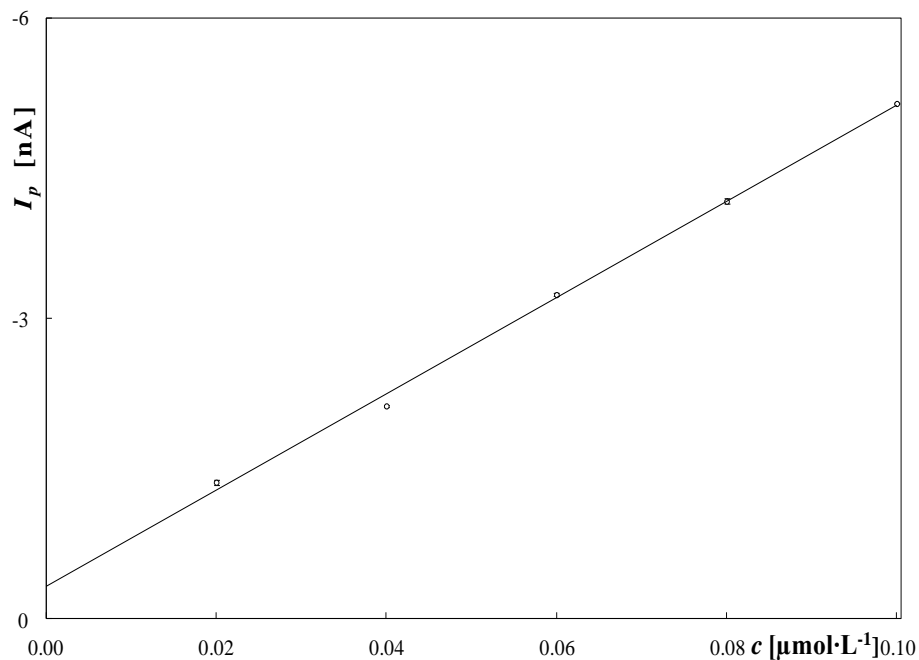
4.2.1.2 Pitná voda



Obr. 42

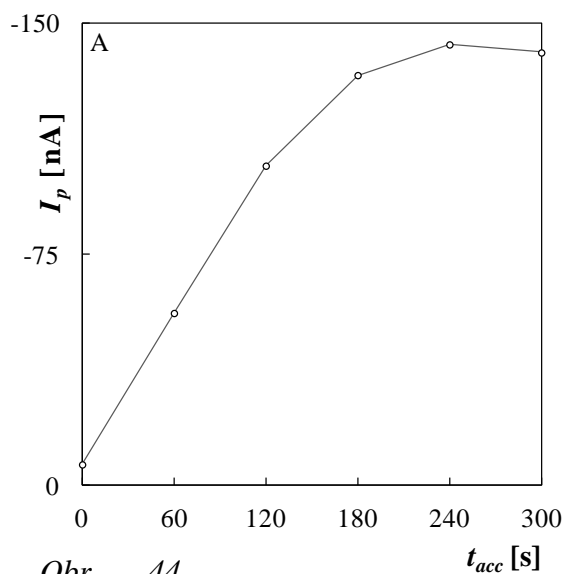
Voltamogramy Aclonifenu při nejnižším dosažitelném koncentračním řádu měřené technikou DC voltametrie na HMDE v prostředí směsi BR pufru o pH 7 a pitné vody 1:9 (V:V). Koncentrace Aclonifenu $c = 0$ (1) – základní elektrolyt [BR pufr o pH 7 a pitná voda 1:9 (V:V)]; $2 \cdot 10^{-8}$ (2); $4 \cdot 10^{-8}$ (3); $6 \cdot 10^{-8}$ (4); $8 \cdot 10^{-8}$ (5) a $1 \cdot 10^{-7}$ mol·L⁻¹ (6).

1:9 (V:V). Koncentrace Aclonifenu $c = 0$ (1) – základní elektrolyt [BR pufr o pH 7 a pitná voda 1:9 (V:V)]; $2 \cdot 10^{-8}$ (2); $4 \cdot 10^{-8}$ (3); $6 \cdot 10^{-8}$ (4); $8 \cdot 10^{-8}$ (5) a $1 \cdot 10^{-7}$ mol·L⁻¹ (6).

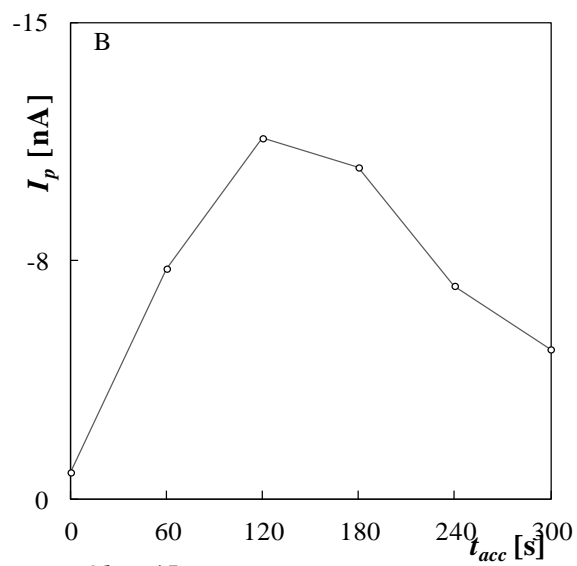


Obr. 43

Závislost proudu píku I_p na koncentraci Aclonifenu v rozmezí koncentrací ($2 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-7}$) mol·L⁻¹. Měřeno technikou DC voltametrie na HMDE v prostředí směsi BR pufru o pH 7 a pitné vody 1:9 (V:V).

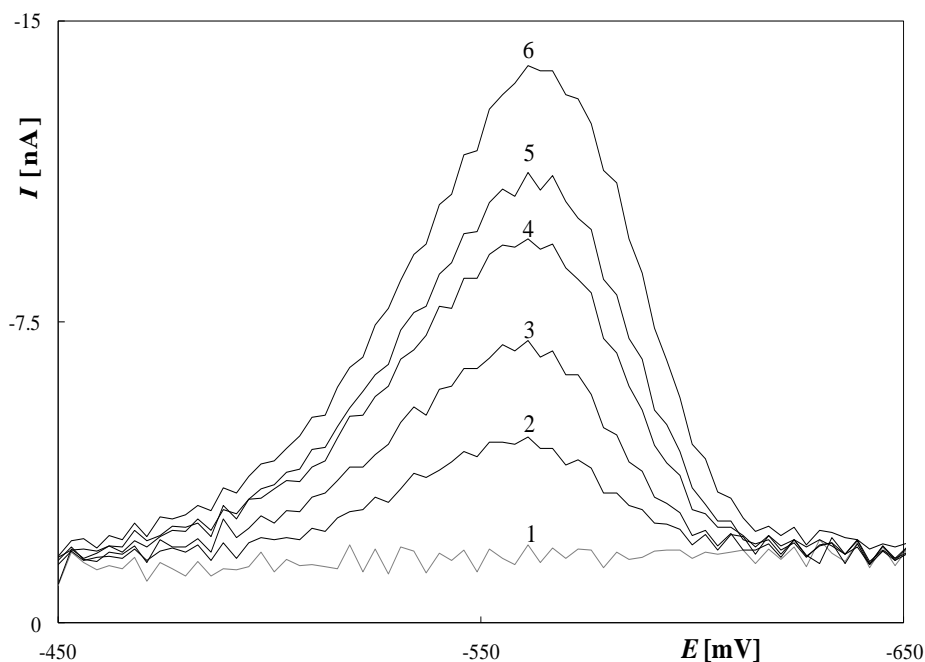


Obr. 44



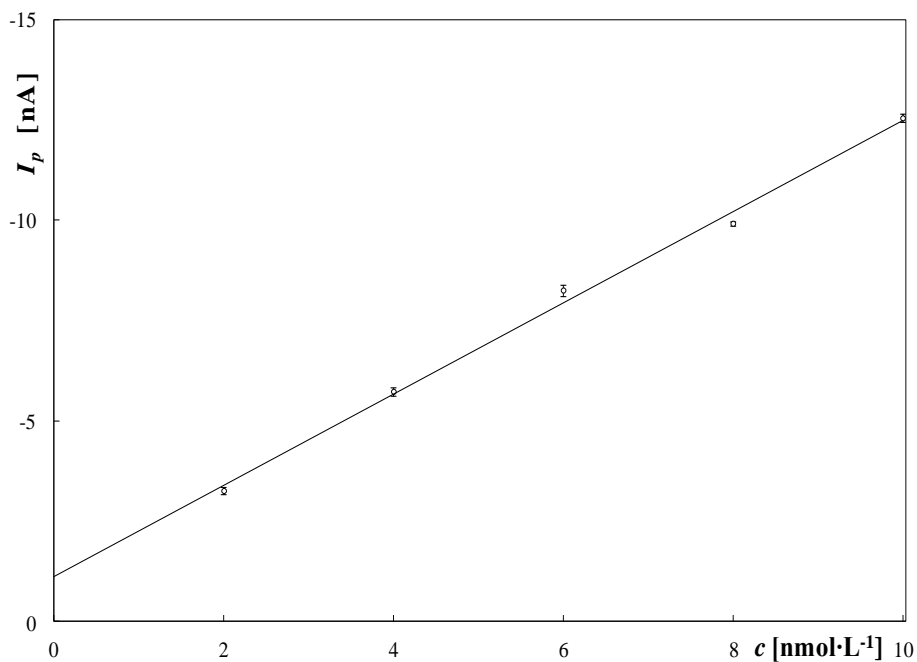
Obr. 45

Závislosti proudu píku I_p Aclonifenu o příslušné koncentraci na době akumulace t_{acc} . Měřeno technikou DC AdSV na HMDE v prostředí směsi BR pufru o pH 8 a pitné vody 1:9 (V:V), při $E_{acc} = -300$ mV. Časová závislost pro A ($c_A = 1 \cdot 10^{-7}$ mol·L⁻¹); B ($c_B = 1 \cdot 10^{-8}$ mol·L⁻¹).



Obr. 46

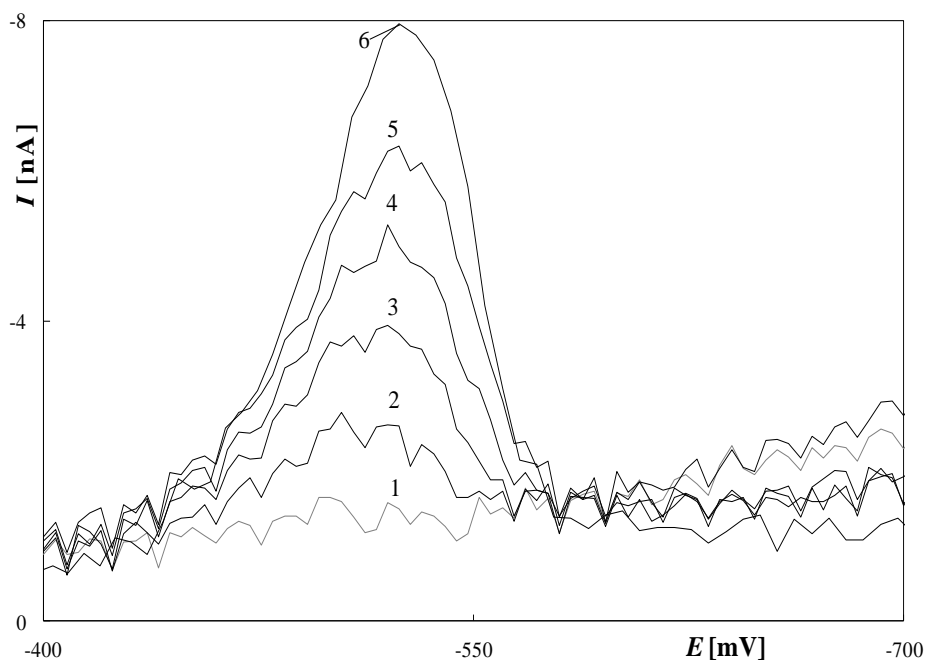
Voltamogramy Aclofenolu při nejnižším dosažitelném koncentračním řádu měřené technikou DC AdSV na HMDE v prostředí směsi BR pufru o pH 8 a pitné vody 1:9 (V:V), $E_{acc} = -300$ mV, $t_{acc} = 120$ s. Koncentrace Aclofenolu $c = 0$ (1) – základní elektrolyt [BR pufr o pH 8 a pitná voda 1:9 (V:V)]; $2 \cdot 10^{-8}$ (2); $4 \cdot 10^{-8}$ (3); $6 \cdot 10^{-8}$ (4); $8 \cdot 10^{-8}$ (5) a $1 \cdot 10^{-7}$ mol·L⁻¹ (6).



Obr. 47

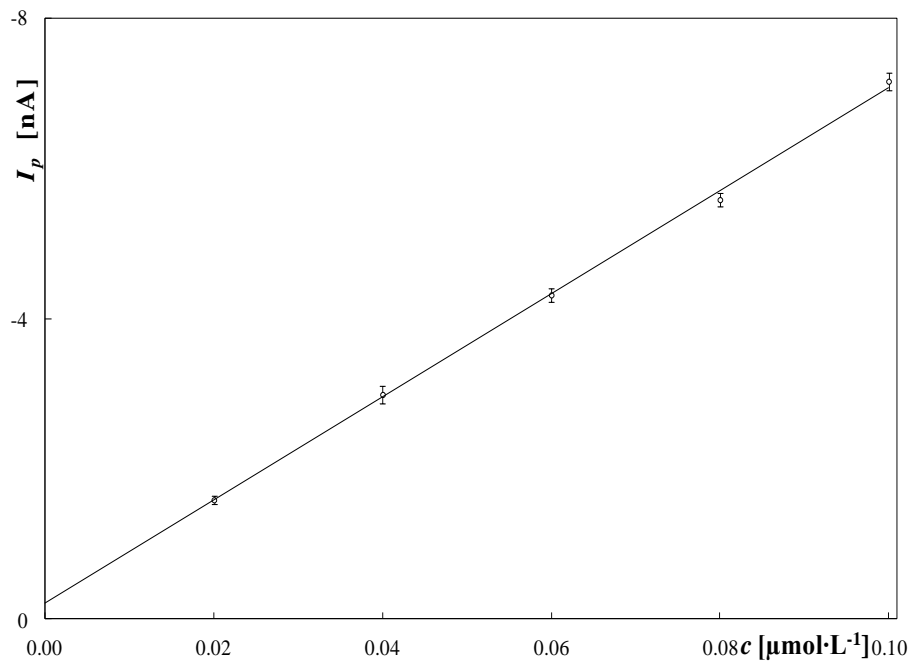
Závislost proudu píku I_p na koncentraci Aclofenolu v rozmezí koncentrací $(2 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-8})$ mol·L⁻¹. Měřeno technikou DC AdSV voltametrie na HMDE v prostředí směsi BR pufru o pH 8 a pitné vody 1:9 (V:V), $E_{acc} = -300$ mV, $t_{acc} = 120$ s.

4.2.1.3 Říční voda



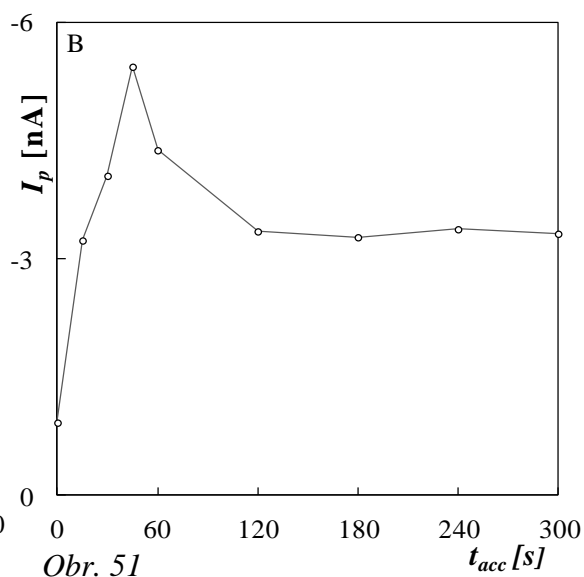
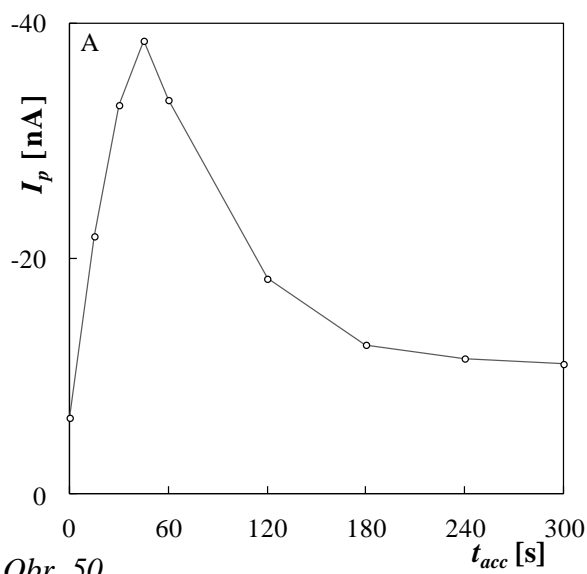
Obr. 48

Voltamogramy Aclofenolu při nejnižším dosažitelném koncentračním řádu měřené technikou DC voltametrie HMDE v prostředí směsi BR pufru o pH 7 a říční vody 1:9 (V:V). Koncentrace Aclofenolu $c = 0$ (1) – základní elektrolyt [BR pufr o pH 7 a říční voda 1:9 (V:V)]; $2 \cdot 10^{-8}$ (2); $4 \cdot 10^{-8}$ (3); $6 \cdot 10^{-8}$ (4); $8 \cdot 10^{-8}$ (5) a $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (6).

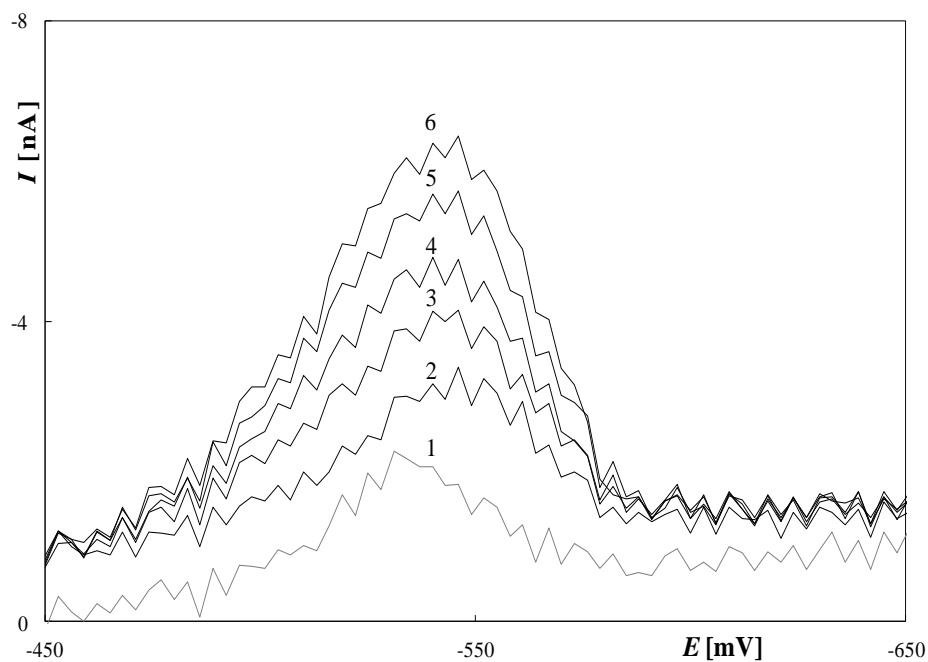


Obr. 49

Závislost proudu píku I_p na koncentraci Aclofenolu v rozmezí koncentrací $(2 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-7}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Měřeno technikou DC voltametrie na HMDE v prostředí směsi BR pufru o pH 7 a říční vody 1:9 (V:V).

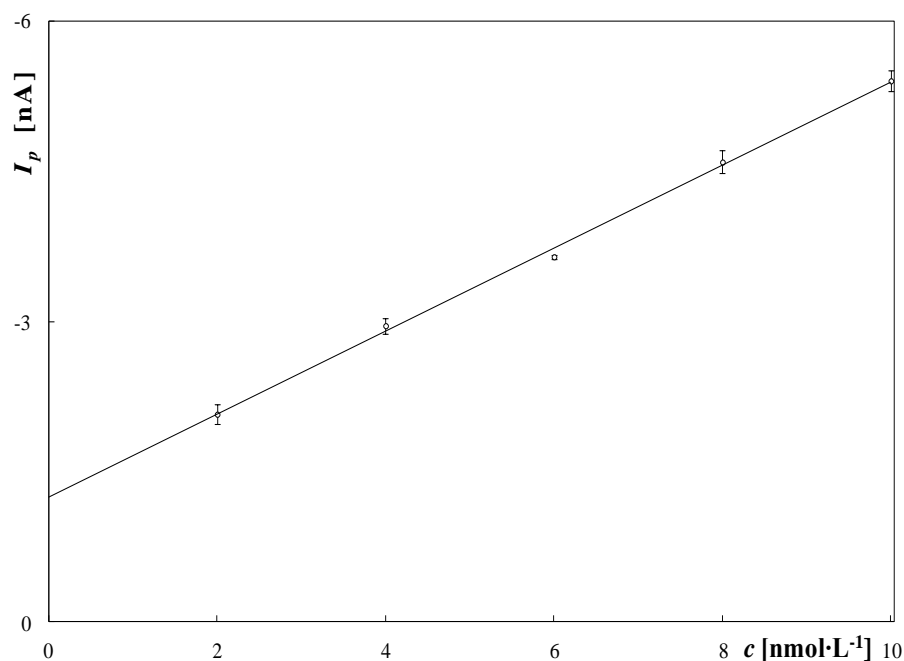


Závislost proudu piku I_p Aclonifenu o příslušné koncentraci na době akumulace t_{acc} . Měřeno technikou DC AdSV na HMDE v prostředí směsi BR pufru o pH 8 a říční vody 1:9 (V:V), při $E_{acc} = -300$ mV. Časová závislost pro A ($c_A = 1 \cdot 10^{-7}$ mol·L⁻¹); B ($c_B = 1 \cdot 10^{-8}$ mol·L⁻¹).



Obr. 52

Voltamogramy Aclonifenu při nejnižším dosažitelném koncentračním řádu měřené technikou DC AdSV voltametrie na HMDE v prostředí směsi BR pufru o pH 8 a říční vody 1:9 (V:V), $E_{acc} = -300$ mV, $t_{acc} = 45$ s. Koncentrace Aclonifenu $c = 0$ (1) – základní elektrolyt [BR pufr o pH 8 a říční voda 1:9 (V:V)]; $2 \cdot 10^{-8}$ (2); $4 \cdot 10^{-8}$ (3); $6 \cdot 10^{-8}$ (4); $8 \cdot 10^{-8}$ (5) a $1 \cdot 10^{-7}$ mol·L⁻¹ (6).



Obr. 53

Závislost proudu píku I_p na koncentraci Aclonifenu v rozmezí koncentrací ($2 \cdot 10^{-9}$ – $1 \cdot 10^{-8}$) mol·L⁻¹. Měřeno technikou AdSV voltametrie na HMDE v prostředí směsi BR pufru o pH 8 a říční vody 1:9 (V:V), $E_{acc} = -300$ mV, $t_{acc} = 45$ s.

Tab. 15

Parametry kalibračních přímek pro stanovení herbicidu Aclonifenu metodou DC voltametrie na HMDE v prostředí směsi BR pufru o pH 7 a vzorcích vody 1:9 (V:V).

Modelový vzorek	c [mol·L ⁻¹]	Směrnice [nA·μmol·L ⁻¹]	Úsek [nA]	Koeficient korelace	L_Q [μmol·L ⁻¹]
Deionizovaná voda	$(2 - 10) \cdot 10^{-6}$	- 63,86	38,07	0,9955	-
	$(2 - 10) \cdot 10^{-7}$	- 40,15	- 2,344	0,9989	-
	$(2 - 10) \cdot 10^{-8}$	- 33,12	- 0,091	0,9965	0,01
Pitná voda	$(2 - 10) \cdot 10^{-6}$	- 138,2	- 101,6	0,9916	-
	$(2 - 10) \cdot 10^{-7}$	- 71,17	- 0,806	0,9990	-
	$(2 - 10) \cdot 10^{-8}$	- 48,03	- 0,326	0,9975	0,01
Říční voda	$(2 - 10) \cdot 10^{-6}$	- 67,05	23,26	0,9982	-
	$(2 - 10) \cdot 10^{-7}$	- 85,08	- 1,254	0,9979	-
	$(2 - 10) \cdot 10^{-8}$	-68,69	-0,204	0,9988	0,01

Tab. 16

Parametry kalibračních přímek pro stanovení herbicidu Aclonifenu metodou DC AdSV na HMDE v prostředí směsi BR pufru o pH 8 a vzorcích vody 1:9 (V:V).

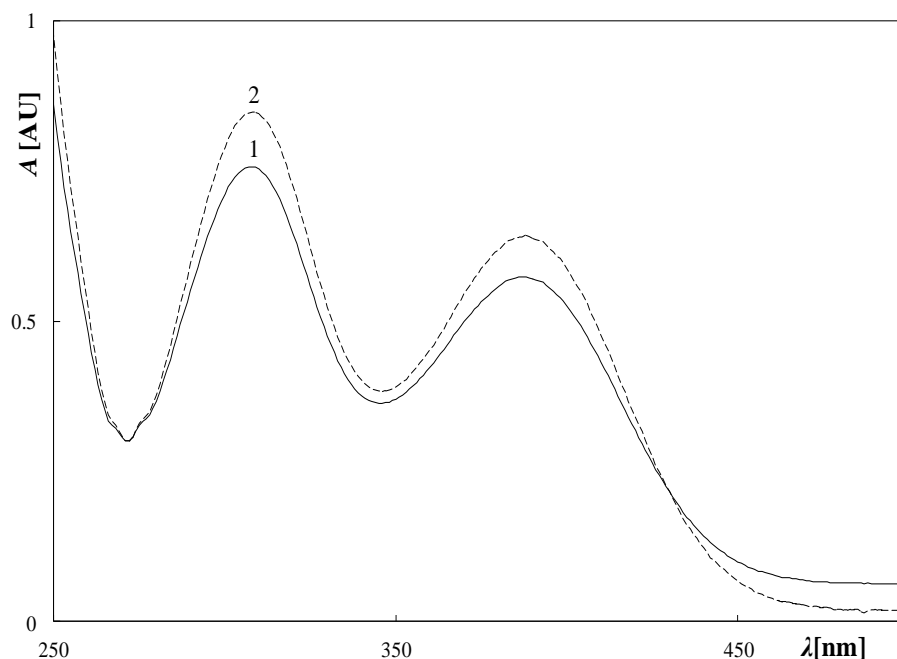
Modelový vzorek	c [mol·L ⁻¹]	Směrnice [nA·nmol·L ⁻¹]	Úsek [nA]	Koeficient korelace	L_Q [nmol·L ⁻¹]
Deionizovaná voda	$(2 - 10) \cdot 10^{-8}$	- 0,719	- 9,607	0,9902	-
	$(2 - 10) \cdot 10^{-9}$	- 1,106	- 0,443	0,9922	1,0
Pitná voda	$(2 - 10) \cdot 10^{-8}$	- 1,206	- 4,357	0,9951	-
	$(2 - 10) \cdot 10^{-9}$	- 1,138	- 1,116	0,9959	1,2
Říční voda	$(2 - 10) \cdot 10^{-8}$	- 0,283	- 2,800	0,9973	-
	$(2 - 10) \cdot 10^{-9}$	- 0,415	- 1,246	0,9983	2,3

5 SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ

5.1 Spektrofotometrické stanovení herbicidu Bandur

Při měření UV/VIS spektra herbicidu Bandur byl změřen vzorek zásobního roztoku Banduru o $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, tento zásobní roztok byl připraven z pevného podílu, jenž byl získán vysušením získané vodné suspenze herbicidu.

Roztok byl poté proměřen stejným způsobem jako zásobní roztok Aclonifenu o stejné koncentraci (ze standardu – z 99% Aclonifenu, Sigma Aldrich, Německo), tj. v křemenné kyvetě o šířce 1 mm mezi vlnovými délkami 190 nm – 1000 nm. Slepým vzorkem byl methanol. Spektrum herbicidu Bandur bylo poté porovnáno se změřeným spektrem Aclonifenu (99% Aclonifen, Sigma Aldrich, Německo) o stejné koncentraci a za stejných podmínek. (Obr. 54). Ze spekter je patrné, že se spektrum zásobního roztoku Banduru lehce liší (avšak neobsahuje žádné nečistoty, jež by absorbovaly v UV/VIS spektru), což mohlo být způsobeno nedokonalým vysušením vzorku a tudíž nižší koncentrací zásobního roztoku, než je porovnávaná koncentrace zásobního roztoku Aclonifenu.



Obr. 54

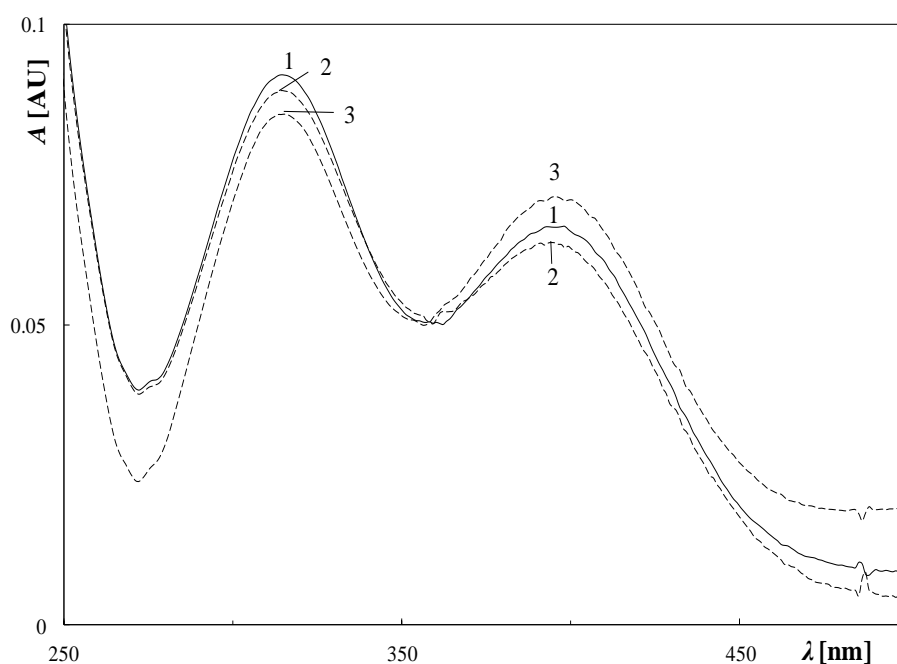
UV/VIS spektra zásobních roztoků: Aclonifenu ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)^[6] (2) a Banduru ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) (1).

5.2 Spektrofotometrické stanovení Aclonifenu

Vliv pH na chování roztoku Aclonifenu při spektrofotometrii UV/VIS v prostředí směsi methanolu a BR pufru o daném pH v poměru 1:1 (V:V) byl zkoumán v bakalářské práci. ^[6] Jako optimální pH BR pufru bylo zvoleno pH 12 (Obr. 55).

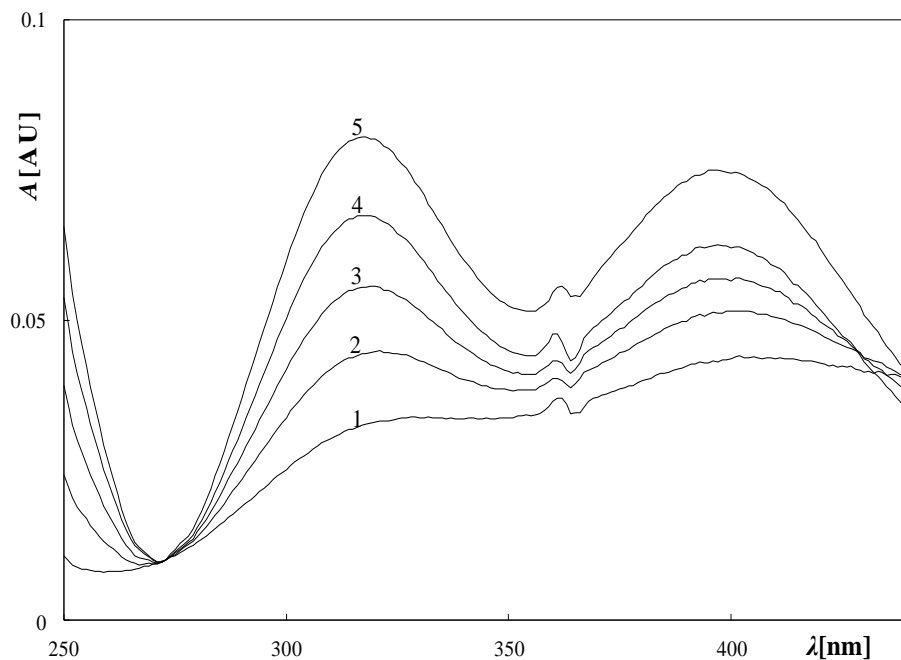
Koncentrační závislosti byly naměřeny metodou UV/VIS spektrofotometrie v rozmezí $(2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ v prostředí směsi methanolu a BR pufru o pH 12 v poměru 1:1 (V:V), (Obr. 56, 57).

Charakteristiky kalibračních závislostí jednotlivých kalibračních řádů a L_Q jsou uvedeny v Tab. 17.



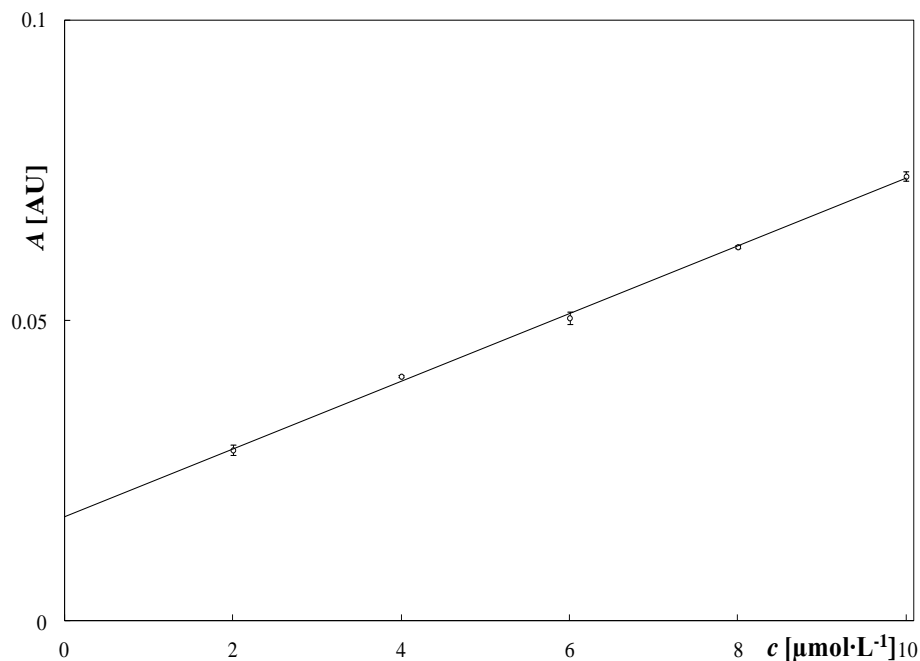
Obr. 55

UV/VIS spektra Aclonifenu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) měřená v prostředí směsi methanolu a BR pufru v poměru 1:1 (V:V), pH BR pufru 2,0 (2); 7,0 (3) a 12,0 (1). Jako slepý vzorek byl použit roztok směsi methanolu a BR pufru o příslušném pH v poměru 1:1 (V:V).



Obr. 56

Absorpční spektra Aclonifenu, nejnižšího koncentračního řádu měřené metodou UV/VIS spektrofotometrie v prostředí směsi methanolu a BR pufru o pH 12 v poměru 1:1 (V:V). Koncentrace Aclonifenu $c = 0$ – blank [směs methanol a BR pufr o pH 12 v poměru 1:1 (V:V)]; $2 \cdot 10^{-6}$ (1); $4 \cdot 10^{-6}$ (2); $6 \cdot 10^{-6}$ (3); $8 \cdot 10^{-6}$ (4) a $1 \cdot 10^{-5}$ (5) $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



Obr. 57

Závislost absorbance látky při $\lambda_{\text{max}} = 308 \text{ nm}$ na koncentraci Aclonifenu v rozmezí koncentrací ($2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$) $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Měřeno UV/VIS spektrofotometrií v prostředí směsi methanolu a BR pufru o pH 12 v poměru 1:1 (V:V).

Tab. 17

Parametry kalibračních přímek stanovení herbicidu Aclonifenu metodou UV/VIS spektrofotometrie v prostředí směsi methanolu a BR pufru o pH 12 v poměru 1:1 (V:V) pro absorbanci látky při $\lambda_{max} = 308 \text{ nm}$.

$c \text{ [mol}\cdot\text{L}^{-1}]$	Směrnice [AU $\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$]	Úsek [AU]	Koeficient korelace	L_Q [$\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]
$(2 - 10)\cdot 10^{-5}$	0,005	0,001	0,9983	-
$(2 - 10)\cdot 10^{-6}$	0,005	0,017	0,9989	1,5

6 ZÁVĚR A DISKUZE

1. Byly vypracovány metody stanovení herbicidu Aclonifenu technikami DC voltametrie a DP voltametrie na visící rtuťové kapkové elektrodě (HMDE) pro prostředí směsi BR pufru a methanolu 1:1 (V:V) a pro prostředí BR pufru.

Koncentrační závislosti byly změřeny v rozmezí $(2 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-4}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pro prostředí směsi BR pufru o pH 7 a methanolu 1:1 (V:V) a v rozmezí $(2 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-5}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pro prostředí BR pufru o pH 7.

Vypočtené meze stanovitelnosti (L_Q) činily pro:

DCV na HMDE $L_Q \sim 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ v prostředí směsi methanolu a BR pufru 1:1 (V:V);

DCV na HMDE $L_Q \sim 3 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ v prostředí BR pufru;

DPV na HMDE $L_Q \sim 6 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ v prostředí směsi methanolu a BR pufru 1:1 (V:V);

DPV na HMDE $L_Q \sim 6 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ v prostředí BR pufru.

2. Byla vypracována metoda stanovení Aclonifenu technikou adsorpční rozpouštěcí voltametrie DC AdSV na HMDE v prostředí BR pufru o pH 8. Koncentrační závislosti byly proměřeny v rozmezí $(2 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-7}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, při potenciálu akumulace $E_{acc} = -300 \text{ mV}$ a době akumulace $t_{acc} [(2 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-7}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}] = 180 \text{ s}$, a $t_{acc} [(2 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-8}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}] = 300 \text{ s}$.

Vypočtené meze stanovitelnosti (L_Q) činily pro:

DC AdSV na HMDE $L_Q \sim 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ v prostředí BR pufru.

3. Bylo provedeno stanovení Aclonifenu za optimalizovaných podmínek v modelových vzorcích deionizované, pitné a říční vody metodou TP polarografie, DP polarografie na klasické rtuťové kapající elektrodě (DME) v koncentračním rozmezí $(2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ v prostředí směsi BR pufru o pH 12 a vzorku vody 1:9 (V:V) a metodou DC voltametrie na visící rtuťové kapkové elektrodě (HMDE) v koncentračním rozmezí $(2 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-5}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ v prostředí směsi BR pufru o pH 7 a vzorku vody 1:9 (V:V) a metodou DC AdSV na visící rtuťové kapkové elektrodě (HMDE) v koncentračním rozmezí $(2 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-7}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ v prostředí směsi BR pufru o pH 8 a vzorku vody 1:9 (V:V), při potenciálu akumulace $E_{acc} = -300 \text{ mV}$ a době akumulace t_{acc} (viz kap. 4.2.1).

Vypočtené meze stanovitelnosti (L_Q) činily pro:

TP polarografii na DME $L_Q \sim 4 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pro deionizovanou vodu a BR pufr 9:1 (V:V);

TP polarografii na DME $L_Q \sim 3 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pro pitnou vodu a BR pufr 9:1 (V:V);

TP polarografii na DME $L_Q \sim 6 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pro říční vodu a BR pufr 9:1 (V:V);

DPP na DME $L_Q \sim 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pro deionizovanou vodu a BR pufr 9:1 (V:V);

DPP na DME $L_Q \sim 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pro pitnou vodu a BR pufr 9:1 (V:V);

DPP na DME $L_Q \sim 7 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pro říční vodu a BR pufr 9:1 (V:V);

DCV na HMDE $L_Q \sim 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pro deionizovanou vodu a BR pufr 9:1 (V:V);

DCV na HMDE $L_Q \sim 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pro pitnou vodu a BR pufr 9:1 (V:V);

DCV na HMDE $L_Q \sim 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pro říční vodu a BR pufr 9:1 (V:V);

DC AdSV na HMDE $L_Q \sim 1 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pro deionizovanou vodu a BR pufr 9:1 (V:V);

DC AdSV na HMDE $L_Q \sim 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pro pitnou vodu a BR pufr 9:1 (V:V);

DC AdSV na HMDE $L_Q \sim 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pro říční vodu a BR pufr 9:1 (V:V).

4. Bylo provedeno stanovení Aclonifenu za optimalizovaných podmínek metodou UV/VIS spektrofotometrie v koncentračním rozmezí ($2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$) $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ v prostředí BR pufru o pH 12 a methanolu 1:1 (V:V).

Vypočtené meze stanovitelnosti (L_Q) činily pro:

UV/VIS spektrofotometrii $L_Q \sim 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ v prostředí methanolu a BR pufru 1:1 (V:V).

Při absorbanzi měřené při $\lambda_{max} = 308 \text{ nm}$.

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1.] Aspelin A.L.: Pesticides Industry Sales And Usage - 1994 and 1995 Market Estimates, *United States environmental Protection Agency*, (1997).
- [2.] Aclonifen: General information. Dostupné z URL: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/15.htm#none>, (cit. 10. 5. 2012).
- [3.] Novotný V.: Diplomová práce, *Univerzita Karlova v Praze*, Praha, (2008).
- [4.] Fischer J., Dejmková H., Barek J.: Electrochemistry of Pesticides and its Analytical Applications, *Current Organic Chemistry*, **15**, p. 2923 - 293, (2011).
- [5.] Používání pesticidů, Dostupné z URL: <http://eagri.cz/public/web/mze/zemedelstvi/udrzitelne-pouzivani-pesticidu/> (cit. 14. 5. 2012).
- [6.] Murcková K.: Bakalářská práce, *Univerzita Karlova v Praze*, Praha, (2010).
- [7.] Matsumoto H., Lee J. J., Ishizuka K.: A rapid and strong inhibition of protoporphyrinogen oxidase from several plant species by Oxyfluorfen, *Pesticide Biochemistry and Physiology*, **47:2**, p. 113 - 118, (1993).
- [8.] Kilinc Ö. a kol.: Physiological and biochemical modes of action of the diphenylether Aclonifen, *Pesticide Biochemistry and Physiology*, **93:2**, p. 65 - 71, (2009).
- [9.] HRAC: Klasifikace herbicidů. Dostupné z URL: <http://www.hracglobal.com/Publications/ClassificationofHerbicideModeofAction/tabid/222/Default.aspx> (cit. 10. 5. 2012).
- [10.] EFSA: Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance Aclonifen, *EFSA Scientific Report*, **149**, p. 1 - 80, (2008).
- [11.] Elliot M., Hogan M. A., Orr G.L.: Determination of redox behavior in vitro of nitrodiphenyl herbicides using cyclic voltammetry, *J. Agric. Food Chem*, **31**, p. 1192 - 1195, (1983).
- [12.] Cabalkova D a kol.: Voltametrické stanovení herbicidu Bifenoxu na stříbrné pevné amalgámové elektrodě s modifikovaným meniskem, *Chem. Listy*, **103**, p. 236 - 242, (2009).
- [13.] Hassanein M. A. a kol.: Induction of hsp 70 by the herbicide oxyfluorfen (Goal) in the Egyptian Nile fish, *Oreochromis niloticus*, *Arch Environ Contam Toxicol.*, (0090-4341 (Print)), p. 78 - 84, (1999).
- [14.] EPA, US Environmental Protection Agency. Dostupné z URL: <http://www.epa.gov/>, (cit. 01. 05. 2012).

- [15.] WHO, Světová zdravotnická asociace. Dostupné z URL: <http://www.who.int/en/>, (cit. 10. 5. 2012).
- [16.] Bayer and CropScience, Aclonifen, Savety data sheets. (2008).
- [17.] Bayer and CropScience, Bandur prospekt. Dostupné na URL: <http://www.bayercropscience.cz/produkty-a-reseni/ochrana-rostlin/herbicity/bandur.aspx>, (cit. 2. 5. 2012).
- [18.] Aclonifen: Dictionary of substances and their effects, *Knovel* Dostupné z URL: <http://www.knovel.com.ezproxy.is.cuni.cz/web/portal/main> (cit. 2. 5. 2012).
- [19.] Vischetti C a kol.: Behaviour of two sunflower herbicides (metobromuron, aclonifen) in soil, *European Journal of Agronomy*, **16**:3, p. 231 – 238, (2003).
- [20.] Gouy V. a kol.: Influence of adsorption - desorption phenomena on pesticide run-off from soil using simulated rainfall, *Pesticide Science*, **55**, p: 175 - 182, (1999).
- [21.] Covarelli L., Tosi L: Presence of sunflower downy mildew in an integrated weed control field trial, *Journal compilation*, **154**, p. 281 - 285, (2006).
- [22.] Garratt J.A. a kol.: Parameterisation, evaluation and comparison of pesticide leaching models to data from a Bologna field site, Italy, *Pest Management Science*, **58**, p 3 – 20 (2002).
- [23.] Casida J., Pest Toxicology: The Primary Mechanism of Pesticide Action. *Chemical Research in Toxicology*, **22**(4), p. 609 – 619, (2009).
- [24.] Aclonifen: Dostupné z URL: <http://www.alanwood.net/pesticides/structures/aclonifen.gif>, (cit. 10. 05. 2012).
- [25.] Rupp E., Zuman R.: Polarographic determination of some pesticides. Application to a study of their adsorption on Lignin, *Agric. Food Chem*, **40**, p. 2016 - 2021, (1992).
- [26.] Bienvenida G, a kol.: Evaluation of two sample treatment methodologies for large-scale pesticide residue analysis in olive oil by fast liquid chromatography–electrospray mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1217**:24, p. 3736 - 3747, (2010).
- [27.] Sheu, H.L., a kol: Determination of diphenylether herbicides in water samples by solid-phase microextraction coupled to liquid chromatography. *Journal of Separation Science*, **29**(17), p. 2647 - 2652, (2006).
- [28.] Lagana A., a kol.: Determination of diphenyl-ether herbicides and metabolites in natural waters using high-performance liquid chromatography with diode array tandem mass spectrometric detection, *Analytica Chimica Acta*, **14**(1-2), p. 79 – 94, (2002).

- [29.] Mechant E., Bulcke R.: Metamitron-resistant *Chenopodium album* from sugar beet: cross-resistance profile. *Communications in agricultural and applied biological sciences*, **71**(3), p. 725 – 732, (2006).
- [30.] Mezcua M. a kol.: Accurate-mass databases for comprehensive screening of pesticide residues in food by fast liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, **81**(3), p. 913 - 929, (2009).
- [31.] Perreau F., Einhorn J.: Determination of frequently detected herbicides in water by solid-phase microextraction and gas chromatography coupled to ion-trap tandem mass spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **386**(5), p. 1449 - 1456, (2006).
- [32.] Wang J., Leung D., Chow W.: Applications of LC/ESI-MS/MS and UHPLC QqTOF MS for the Determination of 148 Pesticides in Berries, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **58**(10), p. 5904 - 5925, (2010).
- [33.] Dulaurent S a kol.: Screening of pesticides in blood with liquid chromatography–linear ion trap mass spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **396**(6), p. 2235 - 2249, (2010).
- [34.] Sagratini G. a kol.: Well water in central Italy: Analysis of herbicide residues as potential pollutants of untreated crops, *Fresenius Environmental Bulletin*, **16**(8), (2007).
- [35.] Pang G.F., a kol.: Validation study on 660 pesticide residues in animal tissues by gel permeation chromatography cleanup/gas chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A.*, **1125**, p 1 - 30, (2006).
- [36.] Kemula W., Krygowski T.: Encyclopedia of Electrochemistry of Elements. New, York, p. 77 - 130, (1979).
- [37.] Lund H., Hammerich O.: Organic Electrochemistry. New York, **4th ed**, (1991).
- [38.] Barek J. a kol.: Electrochemical methods for monitoring of environmental carcinogens, *Fresenius J Anal Chem*, **369**, p. 556 – 562, (2001).
- [39.] Kalvoda R., Zýka J.: Nové směry v analytické chemii , (*Svazek IV*), Praha. (1988).
- [40.] Heyrovský J., Kůta J.: Základy polarografie, Praha, (1976).
- [41.] Zýka J. a kol.: Analytická příručka, Díl 1. - 3. přepracované a rozšířené vyd., p. 468, Praha, (1979).
- [42.] HMDE, Dostupné z URL: <http://ach.upol.cz/ucebnice2/obr/Hg3.jpg>, (cit. 08. 05. 2012).

-
- [43.] HMDE kapka, Dostupné na URL: <http://ach.upol.cz/ucebnice2/obr/Hg2.jpg>, (cit. 08. 05. 2012).
- [44.] Hayashi Y. a kol: Detection Limit Estimated from Slope of Calibration Curve : An Application to Competitive ELISA, *Analytical Science*, **21**, p. 157 - 169, (2005).