

# VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ ACIFLUORFENU, NITROFENU A OXYFLUORFENU NA STŘÍBRNÉ TUHÉ AMALGÁMOVÉ ELEKTRODĚ A UHLÍKOVÉ PASTOVÉ ELEKTRODĚ

VÍT NOVOTNÝ a JIŘÍ BAREK

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí, Albertov 6, 128 43 Praha 2  
novotny1@natur.cuni.cz

Došlo 24.11.08, přijato 12.12.08.

Klíčová slova: acifluorfen, nitrofen, oxyfluorfen, voltametrie, stříbrná amalgámová elektroda, uhlíková pastová elektroda

## Úvod

Nitrované difenylethery jsou důležitou a široce používanou skupinou herbicidů. Jsou intenzivně používány na ochranu mnoha plodin před pleveľy<sup>1–6</sup>. Jedná se o inhibitory protoporphyrinogenoxidas<sup>7–9</sup>. Jako většina ostatních agrochemikálií však mají nežádoucí účinky na zdraví člověka a kvalitu životního prostředí. Zkoumané látky jsou vysoce toxické pro vodní studenokrevné organismy<sup>10</sup>, zvláště bezobratlé. Pro člověka představují riziko zejména pro svou genotoxicitu<sup>11–15</sup>. Současný stav poznání neumožňuje odhadnout neškodnou koncentraci genotoxických látek<sup>16</sup>, a proto je žádoucí vyvinout metody pro sledování genotoxických látek v životním prostředí v co nejnižších koncentracích. Vzhledem ke snadné elektrochemické redukovatelnosti zkoumaných herbicidů již byly vypracovány metody pro polarografické stanovení těchto látek<sup>17,18</sup>. Rovněž bylo studováno jejich elektrochemické chování pomocí cyklické voltametrie na elektrodě ze skelného uhlíku, a to ve vodném i nevodném prostředí<sup>19</sup>. Stanovení těchto látek na stříbrné tuhé amalgámové elektrodě či uhlíkové pastové elektrodě dosud nebyla věnována pozornost. Cílem této práce proto bylo ověřit použitelnost diferenční pulsní voltametrie (DPV) na meniskem modifikované tuhé stříbrné amalgámové elektrodě (m-AgSAE) a uhlíkové pastové elektrodě (CPE) pro stanovení zkoumaných herbicidů s cílem dosáhnout co nejnižší meze detekce. Použitelnost CPE byla v této práci z časových důvodů testována pouze na acifluorfenu, její testování na dalších studovaných herbicidech bude následovat.

## Experimentální část

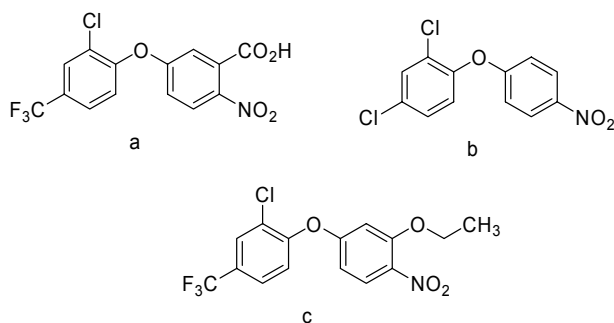
### Reagencie

Zásobní roztok oxyfluorfenu (OF, 2-chlor-1-(3-ethoxy-4-nitrofenoxy)-4-(trifluormethyl)-benzen, CAS Reg. č. 50594-66-6, viz obr. 1a) o koncentraci  $1 \cdot 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> byl připraven rozpuštěním 0,0362 g této látky (99%, Sigma-Aldrich Laborchemikalien, Německo) ve 100 mL methanolu. Roztoky o nižších koncentracích byly připraveny přesným ředěním zásobního roztoku methanolem.

Zásobní roztok acifluorfenu (AF, 5-[2-chlor-4-(trifluormethyl)fenoxy]-2-nitrobenzoová kyselina, CAS Reg. č. 50594-66-6, viz obr. 1b) o koncentraci  $2 \cdot 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> byl připraven rozpuštěním 0,0182 g této látky (99%, Sigma-Aldrich Laborchemikalien, Německo) ve 250 mL vody. Roztoky o nižších koncentracích byly připravovány přesným ředěním zásobního roztoku vodou.

Zásobní roztok nitrofenu (NF, 2,4-dichlorfenyl-4-nitrofenylether, CAS Reg. č. 1836-75-5, viz obr. 1c) o koncentraci  $1 \cdot 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> byl připraven rozpuštěním 0,0284 g této látky (99%, Sigma-Aldrich Laborchemikalien, Německo) ve 100 mL methanolu. Roztoky o nižších koncentracích byly připravovány přesným ředěním zásobního roztoku methanolem. Všechny roztoky byly uchovávány ve tmě v chladničce.

Další použité chemikálie (kyselina boritá, octová kyselina (99%), kyselina fosforečná (85%), hydroxid sodný, chlorid draselný, methanol, vše p. a.) byly získány od Lachema Brno, ČR. Brittonovy – Robinsonovy (BR) pufrů o požadovaném pH byly připraveny smísením 0,2 M-NaOH s roztokem obsahujícím 0,04 mol L<sup>-1</sup> kyselinu boritou, fosforečnou a octovou. Hodnota pH byla měřena digitálním pH-metrem Jenway 3510 (Jenway, Essex, Velká Británie) s kombinovanou skleněnou elektrodou (typ 924 005) kalibrovanou standardními vodnými roztoky



Obr. 1. Strukturní vzorce acifluorfenu (a), nitrofenu (b) a oxyfluorfenu (c)

\* Vít Novotný získal 1. cenu v soutěži O cenu firmy Merck 2008 za nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytické chemie.

pufřů. V případě vodně-methanolických roztoků se tudíž jedná pouze o orientační hodnoty. Pro přípravu vodných roztoků byla používána deionizovaná voda (Millipore, USA). Používané roztoky byly uchovávány v chladničce ve skleněných nádobách.

#### Aparatura

Při všech voltametrických technikách byla použita sestava Eco-Tribo Polarograf se softwarem PolarPro verze 4.0 (obojí Polaro-Sensors, Praha, ČR). Software pracoval v operačním systému Windows 98 (Microsoft Corp.). Jednotlivá měření byla prováděna ve tříelektrodovém zapojení s referenční argentochloridovou elektrodou (1 M-KCl) typu RAE 113 (Monokrystaly, Turnov) a platinovou drátkovou pomocnou elektrodou. Při elektrochemické redukci acifluorfenu, nitrofenu a oxyfluorfenu byla jako pracovní elektroda používána m-AgSAE. Pro srovnání byla ke stanovení acifluorfenu rovněž použita CPE.

m-AgSAE je elektroda tvořená sloupcem amalgamu připraveného z práškového stříbra uzavřeného ve skleněné trubičce, který je na povrchu elektrody smočen meniskem rtuť. Byla vyvinuta pro použití při moderních voltametrických metodách, zejména tam, kde použití kapalné rtuťi zakazují právní úpravy. Jejimi výhodami jsou mechanická robustnost umožňující její použití v průtokových systémech či terénních měřeních, dlouhá životnost a nízká cena. Oproti rtuťové kapající elektrodě poskytuje poněkud vyšší meze detekce a často dochází k její pasivaci. Reprodukovatelnost měření se však dá velmi snadno udržet jednoduchým a technicky snadno realizovatelným elektrochemickým obnovováním povrchu elektrody. V této práci byla použita m-AgSAE od firmy Polaro Sensors, Praha. Elektrochemická příprava elektrody byla prováděna podle postupu uvedeného v práci<sup>20</sup>. Tento postup zahrnoval následující operace:

Amalgamace – ponořením elektrody do malé nádoby se rtuťí asi na 15 s se obnovil meniskus elektrody. Amalgamace byla prováděna každý týden, v případě zhoršeného chování elektrody, které nebylo možno jiným způsobem odstranit, i dříve.

Elektrochemická aktivace v roztoku 0,2 M-KCl vložením potenciálu  $-2200$  mV na elektrodu za míchání po dobu 5 min. Aktivace byla prováděna po amalgamacii a při přerušení práce s elektrodou delším než jedna hodina.

Regenerace, prováděná před každým změřením voltamogramu, spočívala ve střídavém vkládání potenciálu  $E_{in, reg}$  a potenciálu  $E_{fin, reg}$ . Experimentálně nalezené a ověřené hodnoty těchto potenciálů pro jednotlivé látky a pH jsou uvedeny v tabulce I. Potenciál byl vkládán ve 300 pulsech trvajících 50 ms.

Voltametrické stanovení acifluorfenu bylo pro srovnání provedeno rovněž na uhlíkové pastové elektrodě. Tato elektroda je tvořena směsí uhlíku a pastovací kapaliny. Při přípravě CPE jsou široké možnosti použití různých forem uhlíku a různých pastovacích kapalin. V tomto případě bylo použito směsi 250 mg mikrokuliček ze skelného uhlíku o průměru 0,4–12  $\mu\text{m}$  (Alpha Aesar, USA) a 100  $\mu\text{L}$  minerálního oleje (Fluka Biochemika, Švýcarsko). Mezi hlavní výhody pastových elektrod patří velice snadná regenerace pasivovaného povrchu elektrody prostým vytlačněním části pasty a ořivením o filtrační papír. Dalšími výhodami jsou jednoduchá robustní konstrukce a snadná možnost chemické či biologické modifikace elektrody<sup>21</sup>.

#### Pracovní postupy

Při měření voltametrických křivek bylo v případě nitrofenu a oxyfluorfenu postupováno, pokud není uvedeno jinak, následujícím způsobem: do odměrné baňky

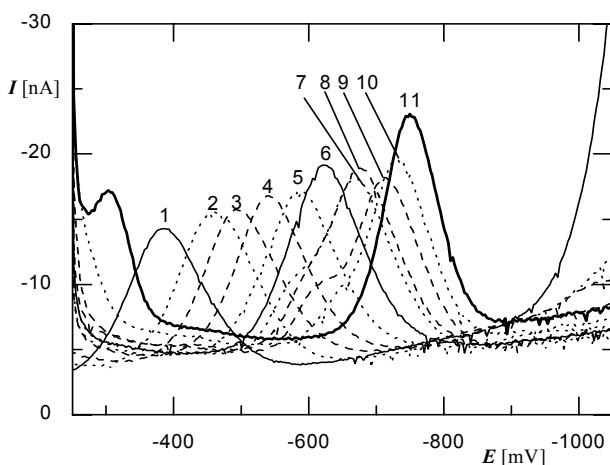
Tabulka I

Použité hodnoty regeneračních potenciálů [mV] pro jednotlivé látky a pH

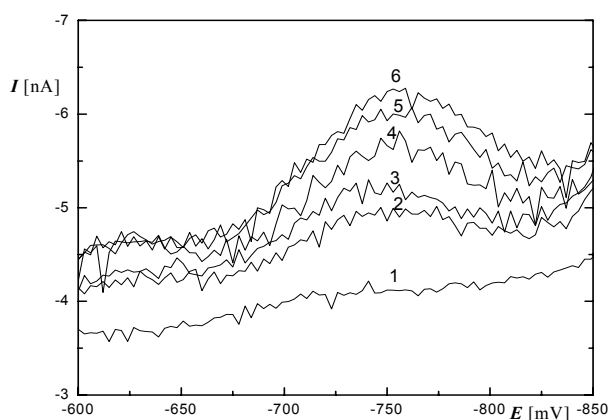
pH	Acifluorfen		Oxyfluorfen		Nitrofen	
	$E_{in, reg}$	$E_{fin, reg}$	$E_{in, reg}$	$E_{fin, reg}$	$E_{in, reg}$	$E_{fin, reg}$
2	200	-500	-150	-1000	100	-900
3	-100	-1000	-150	-1000	0	-900
4	-100	-1000	-150	-1200	0	-900
5	-100	-1100	-150	-1200	0	-1000
6	-100	-1100	-150	-1200	0	-1000
7	-200	-1100	-150	-1250	-100	-1000
8	-300	-1200	-300	-1350	-100	-1000
9	-300	-1200	-300	-1350	-100	-1000
10	-300	-1200	-300	-1350	-200	-1100
11	-300	-1200	-300	-1350	-200	-1200
12	-300	-1200	-300	-1500	-200	-1200

o objemu 10 mL bylo odpipetováno příslušné množství zásobního roztoku zkoumané látky v methanolu, přidán methanol do celkového objemu 5 mL a nakonec byl roztok doplněn BR pufrům o příslušném pH po značku. Takto připravený roztok byl po promíchání převeden do polarografické nádoby, zbaven kyslíku pětiminutovým probubláním dusíkem a poté byl proveden záznam voltametrické křivky. Před vstupem dusíku do nádoby byla zařazena promývačka obsahující směs vody a methanolu ve stejném poměru jako analyzovaný roztok, tj. 1:1. Všechny křivky byly měřeny třikrát. V případě acifluorfeny bylo do odměrné baňky o objemu 10 mL odpipetováno příslušné množství zásobního vodného roztoku zkoumané látky

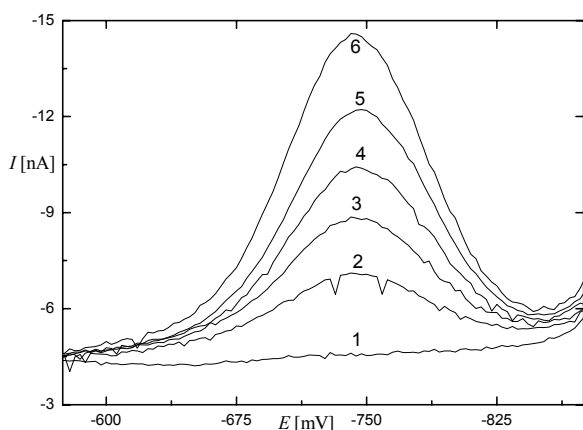
a doplněno roztokem BR pufru o příslušném pH po rysku. Při měření voltamogramů acifluorfeny na CPE bylo bubláno 10 min dusíkem, čímž došlo k dokonalému odstranění kyslíku z roztoku. Všechna měření byla prováděna za laboratorní teploty. Při DPV na m-AgSAE i CPE byly na elektrody vkládány pulsy o šířce 80 ms a modulační amplitudě  $-50$  mV, byla použita rychlost polarizace  $20$  mV  $s^{-1}$ . Mez stanovitelnosti ( $L_D$ ) byla počítána podle vzorce  $L_D = 3s/a$ , kde  $s$  je směrodatná odchylka signálu pro 10 paralelních stanovení sledované látky při koncentraci odpovídající nejnižšímu bodu kalibrační závislosti a  $a$  je směrnice kalibrační přímky v nejnižším koncentračním rozmezí<sup>22</sup>.



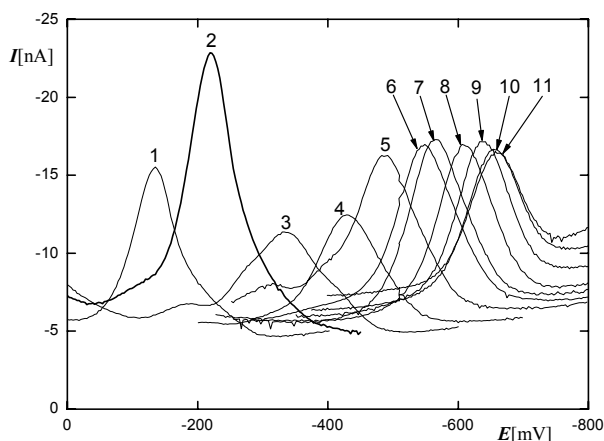
Obr. 2. DP voltamogramy oxyfluorfeny ( $c = 1 \cdot 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$ ) na m-AgSAE v prostředí BR pufru – methanol (1:1); pH BR pufru: 2,0 (1), 3,0 (2), 4,0 (3), 5,0 (4), 6,0 (5), 7,0 (6), 8,0 (7), 9,0 (8), 10,0 (9), 11,0 (10), 12,0 (11)



Obr. 4. DP voltamogramy oxyfluorfeny na m-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 12 – methanol (1:1);  $c(\text{OF}) = 0$  (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  $L^{-1}$



Obr. 3. DP voltamogramy oxyfluorfeny na m-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 12 – methanol (1:1);  $c(\text{OF}) = 0$  (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  $L^{-1}$



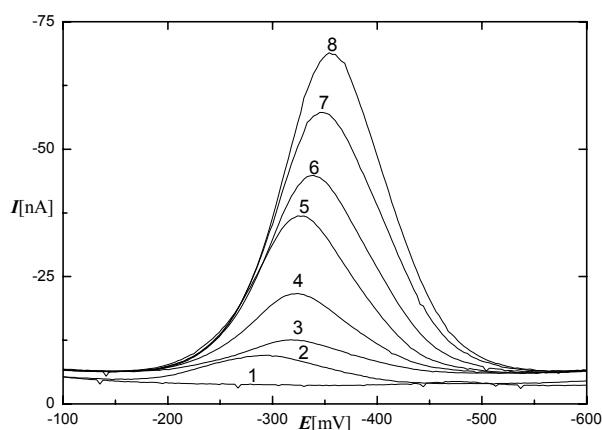
Obr. 5. DP voltamogramy nitrofeny ( $c = 1 \cdot 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$ ) na m-AgSAE v prostředí BR pufru – methanol (1:1); pH BR pufru: 2,0 (1), 3,0 (2), 4,0 (3), 5,0 (4), 6,0 (5), 7,0 (6), 8,0 (7), 9,0 (8), 10,0 (9), 11,0 (10), 12,0 (11)

## Výsledky a diskuse

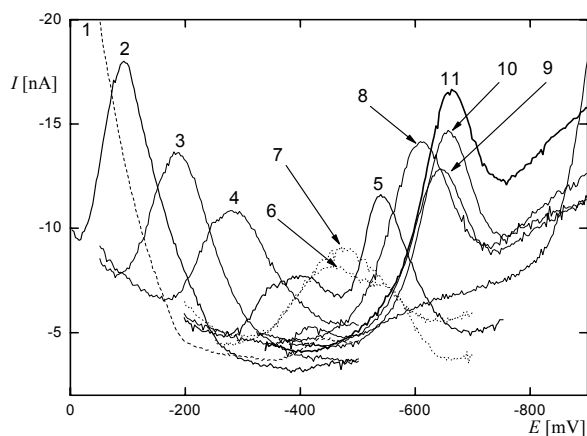
Vliv pH na chování oxyfluorfenu ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) při DP voltametrii na m-AgSAE byl studován ve směsi methanolu a BR pufru v poměru 1:1 v rozmezí pH použitého BR pufru 2–12. Zaznamenané voltametrické křivky ukazuje obr. 2. Látka poskytuje v celém rozsahu pH jeden pík, v rozmezí pH 8–12 je patrný náznak druhého píku. Potenciál píku s klesajícím pH roste, proud píku s rostoucím pH vzrůstá. Nejlépe vyhodnotitelné voltamogramy byly získány v roztoku, který obsahoval BR pufr o pH 12 a methanol (1:1). Koncentrační závislosti byly

v tomto prostředí změřeny v rozmezí  $2 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (obr. 3) a  $2 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  (obr. 4). Pro koncentraci nižší než  $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  již nebylo možno získané voltamogramy vyhodnotit. Parametry získaných koncentračních závislostí jsou uvedeny v tabulce II.

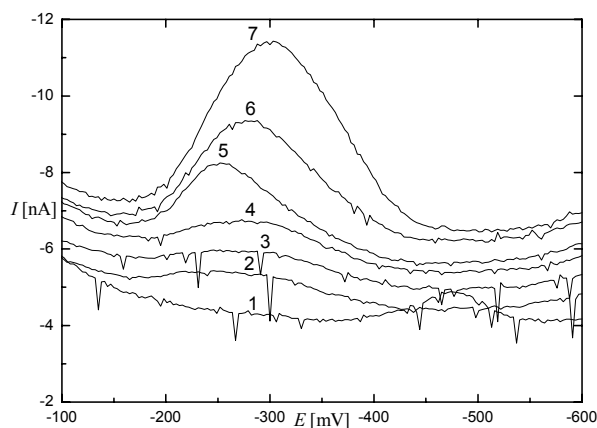
Vliv pH na chování nitrofluorfenu ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) při DPV na AgSAE byl studován v základním elektrolytu tvořeném směsí methanolu a BR pufru v poměru 1:1 v rozmezí pH použitého BR pufru 2–12. Zaznamenané voltametrické křivky ukazuje obr. 5. Látka poskytuje v celém rozsahu pH pouze jeden pík. Potenciál píku se se stoupajícím pH posouvá k negativnějším hodnotám.



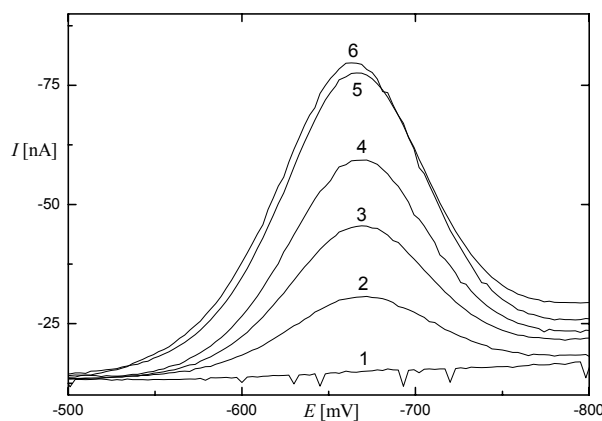
Obr. 6. DP voltamogramy nitrofluorfenu na m-AgSAE v prostředí BR pufru pH 3 – methanol (1:1);  $c(\text{NF}) = 0$  (1),  $8 \cdot 10^{-6}$  (2),  $1 \cdot 10^{-5}$  (3),  $2 \cdot 10^{-5}$  (4),  $4 \cdot 10^{-5}$  (5),  $6 \cdot 10^{-5}$  (6),  $8 \cdot 10^{-5}$  (7),  $1 \cdot 10^{-4}$  (8)  $\text{mol L}^{-1}$



Obr. 8. DP voltamogramy acifluorfenu ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) na m-AgSAE v prostředí BR pufru o pH: 2,0 (1), 3,0 (2), 4,0 (3), 5,0 (4), 6,0 (5), 7,0 (6), 8,0 (7), 9,0 (8), 10,0 (9), 11,0 (10), 12,0 (11)



Obr. 7. DP voltamogramy nitrofluorfenu v prostředí BR pufru o pH 3 – methanol (1:1) na m-AgSAE;  $c(\text{NF}) = 0$  (1),  $6 \cdot 10^{-7}$  (2),  $8 \cdot 10^{-7}$  (3),  $1 \cdot 10^{-6}$  (4),  $2 \cdot 10^{-6}$  (5),  $4 \cdot 10^{-6}$  (6),  $6 \cdot 10^{-6}$  (7)  $\text{mol L}^{-1}$



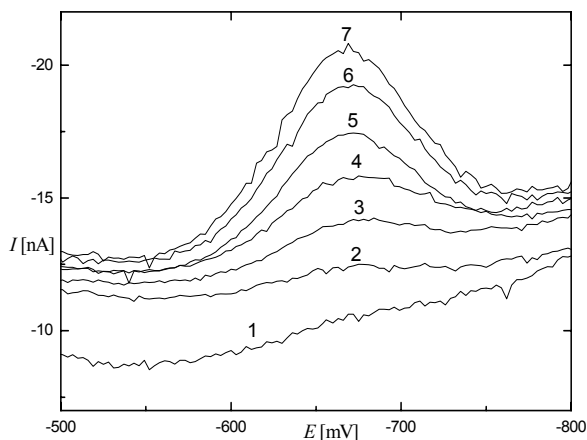
Obr. 9. DP voltamogramy acifluorfenu na m-AgSAE v BR pufru o pH 12;  $c(\text{AF}) = 0$  (1),  $2 \cdot 10^{-5}$  (2),  $4 \cdot 10^{-5}$  (3),  $6 \cdot 10^{-5}$  (4),  $8 \cdot 10^{-5}$  (5),  $1 \cdot 10^{-4}$  (6)  $\text{mol L}^{-1}$

Nejvyšší proud píku a nejlépe vyhodnotitelné voltamogramy byly získány v roztoku, který obsahoval BR pufr o pH 3 a methanol (1:1). Koncentrační závislosti byly v tomto prostředí proměřeny v rozmezí  $8 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> (obr. 6) a  $6 \cdot 10^{-7}$ – $6 \cdot 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> (obr. 7). Pro koncentraci nižší než  $6 \cdot 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> již nebylo možno získané voltamogramy vyhodnotit. V tabulce II jsou uvedeny charakteristiky kalibrační závislosti a dosažená mez detekce.

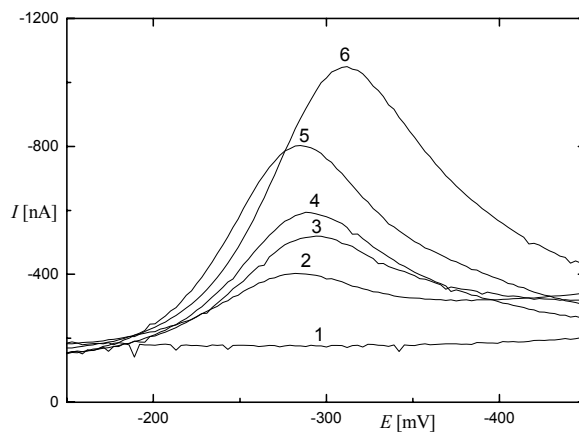
Vliv pH na chování acifluorfenu ( $c = 1 \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) při DP voltimetrii na AgSAE byl studován v BR pufru při pH 2–12 (viz obr. 8). Acifluorfen poskytuje v celém rozsahu pH jeden dobře vyvinutý pík, jehož výška poněkud závisí na pH. Při určitých pH je patrný ještě další, špatně

vyvinutý a analyticky nevyužitelný pík. Koncentrační závislosti byly proměřeny při použití pufru o pH 12 v rozmezí  $2 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> (obr. 9) a  $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> (obr. 10). Ve vyšším koncentračním rozmezí je patrná nelinearita kalibrační závislosti. Pro koncentraci nižší než  $1 \cdot 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> již nebylo možné získané voltamogramy vyhodnotit. Dosažená hodnota  $L_D$   $3 \cdot 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> (uvedeno v tab. II) je zřetelně vyšší než pro zbylé dvě látky na této elektrodě, zřejmě v důsledku přítomnosti disociovatelné karboxylové skupiny.

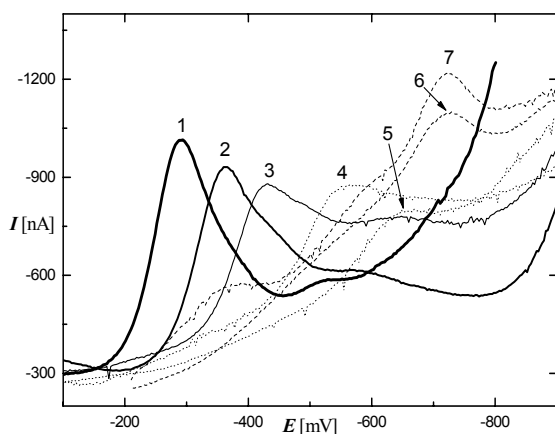
Vliv pH na chování acifluorfenu ( $c = 1 \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) při DPV na CPE byl studován v BR pufru o pH 2–12 (viz obr. 11). Látka poskytuje v celém rozsahu pH jeden dobře



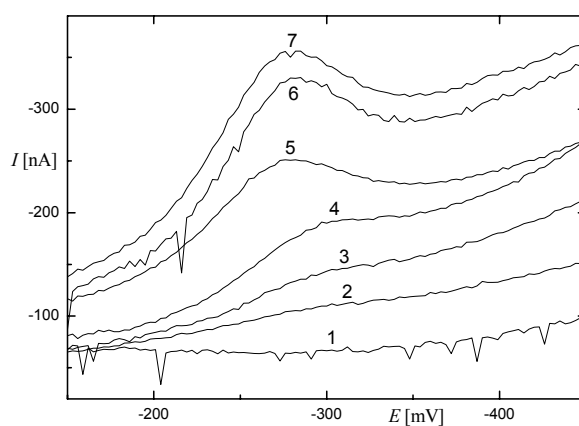
Obr. 10. DP voltamogramy acifluorfenu na m-AgSAE v BR pufru o pH 12;  $c(\text{AF}) = 0$  (1),  $1 \cdot 10^{-6}$  (2),  $2 \cdot 10^{-6}$  (3),  $4 \cdot 10^{-6}$  (4),  $6 \cdot 10^{-6}$  (5),  $8 \cdot 10^{-6}$  (6),  $1 \cdot 10^{-5}$  (7) mol L<sup>-1</sup>



Obr. 12. DP voltamogramy acifluorfenu na CPE v BR pufru o pH 2;  $c(\text{AF}) = 0$  (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 L<sup>-1</sup>



Obr. 11. DP voltamogramy acifluorfenu ( $c = 1 \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) na CPE. Měřeno v BR pufru, pH: 2,0 (1), 3,0 (2), 4,0 (3), 5,0 (4), 6,0 (5), 9,0 (6), 12,0 (7)



Obr. 13. DP voltamogramy acifluorfenu na CPE v roztoku BR pufru o pH 2;  $c(\text{AF}) = 0$  (1),  $1 \cdot 10^{-7}$  (2),  $2 \cdot 10^{-7}$  (3),  $4 \cdot 10^{-7}$  (4),  $6 \cdot 10^{-7}$  (5),  $8 \cdot 10^{-7}$  (6),  $1 \cdot 10^{-6}$  (7) mol L<sup>-1</sup>

Tabulka II

Parametry kalibračních závislostí pro voltmetrické stanovení studovaných látek ve sledovaném koncentračním rozmezí

Látka/elektroda	$c$ [mol L <sup>-1</sup> ]	Směrnice [nA L mol <sup>-1</sup> ]	Úsek [nA]	Směrodatná odchylka [nA]	Korelační koeficient	$L_D$ [mol L <sup>-1</sup> ]
Acifluorfen/m-AgSAE	$1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5}$	$-6,7 \cdot 10^5$	0,23 <sup>a</sup>	0,7	-0,9978	$3 \cdot 10^{-6}$
Acifluorfen/CPE	$1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-6}$	$-1,1 \cdot 10^8$	11,1 <sup>a</sup>	16	-0,9577	$5 \cdot 10^{-7}$
Nitrofen/m-AgSAE	$6 \cdot 10^{-7}$ – $6 \cdot 10^{-6}$	$-7,1 \cdot 10^5$	-0,40 <sup>a</sup>	0,2	-0,9667	$9 \cdot 10^{-7}$
Oxyfluorfen/m-AgSAE	$2 \cdot 10^{-7}$ – $10 \cdot 10^{-7}$	$-9,5 \cdot 10^5$	-0,40 <sup>b</sup>	0,1	-0,9667	$3 \cdot 10^{-7}$

<sup>a</sup> t-Testem bylo potvrzeno, že na 95% hladině významnosti tento úsek není odlišný od nuly; <sup>b</sup> t-Testem bylo potvrzeno, že na 95% hladině významnosti je tento úsek odlišný od nuly

vyvinutý a analyticky využitelný pík, jehož výška klesá s rostoucím pH. Potenciál tohoto píku se s rostoucím pH posouvá k zápornějším hodnotám. Při pH 6 a vyšším se ani proud ani potenciál píku již prakticky nemění. Při určitých pH se objevuje ještě náznak dalšího, špatně vyvinutého a analyticky nevyužitelného píku při negativnějších potenciálech. Kalibrační závislosti byly proměřeny při pH 2 v rozmezí koncentrací  $2 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> (obr. 12) a  $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> (obr. 13). Pro koncentraci nižší než  $4 \cdot 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> již nebylo možno získané voltamogramy vyhodnotit. Při optimálním pH poskytuje acifluorfen v důsledku velké plochy elektrody na CPE vysokou hodnotu signálu, což umožňuje docílit nižší limit detekce než na m-AgSAE. Charakteristiky kalibrační závislosti a  $L_D$  jsou uvedeny v tab. II.

Z této tabulky je patrné, že ve všech případech jsou tyto závislosti ve sledovaném koncentračním rozmezí lineární. Protože cílem práce bylo stanovení co nejnižších koncentrací, nebyly tyto závislosti studovány ve vyšších koncentračních rozmezích, kde lze očekávat odchylky od linearity.

## Závěr

Byly nalezeny optimální podmínky pro DPV stanovení oxyfluorfenu na m-AgSAE (BR pufr pH 12 – methanol (1:1)) umožňující dosažení meze detekce  $3 \cdot 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>. Jako optimální pro DPV stanovení nitrofenu na m-AgSAE se ukázal základní elektrolyt o složení BR pufr pH 3: methanol (1:1) a v tomto prostředí bylo dosaženo meze detekce  $9 \cdot 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>. DPV stanovení acifluorfenu na m-AgSAE při použití BR pufru pH 12 poskytuje mez detekce  $3 \cdot 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. Pro srovnání bylo rovněž prostudováno voltametrické chování acifluorfenu v prostředí BR pufru o pH 2–12 pomocí DPV na CPE. V prostředí BR pufru o pH 2 bylo dosaženo meze detekce  $5 \cdot 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>. Tato hodnota je téměř o řád nižší než pro DPV stanovení této látky na m-AgSAE, což zřejmě souvisí s větší plochou uhlíkové pastové elektrody. (Vypočtený poměr geometrických ploch m-AgSAE a CPE je přibližně 1:18). Svou roli

však může hrát i odlišný mechanismus elektrochemické redukce nitroskupiny na amalgamové a pastové elektrodě, který se odráží i v různém počtu pozorovaných píků a v nižší opakovatelnosti potenciálů píku na CPE. Tento mechanismus bude předmětem dalšího studia.

*Autoři děkují za finanční podporu MŠMT ČR (projekt LC06035 a MSM 021620857) a Grantové agentury Univerzity Karlovy (projekt 332/2005/B-CH/PřF a projekt 6107/2007/B-CH/PřF).*

## LITERATURA

- Zhang Z. P.: *Weed Biol. Management* 3, 197 (2003).
- South D. B., Gjerstad D. H.: *South. J. Appl. Forest.* 1, 36 (1980).
- Johnson W. O., Kollman G. E., Swithenbank C., Yih R. Y.: *J. Agric. Food Chem.* 26, 285 (1978).
- Colborn T., Short P.: *Toxicol. Ind. Health* 15, 241 (1999).
- Aspelin A. L.: *Pesticide Industry - Sales and Usage: 1994 and 1995 Market Estimates. Report no. 733-R-97-002.* United States Environmental Protection Agency, Washington DC 1997.
- Lee D., Oliver L. R.: *Weed Sci.* 30, 520 (1982).
- Lee H. J., Duke S. O.: *J. Agric. Food Chem.* 42, 2610 (1994).
- Corradi H. R., Corrigall A. V., Boix E., Mohan C. G., Sturrock E. D., Meissner P. N., Acharya K. R.: *J. Biol. Chem.* 281, 38625 (2006).
- Matsumoto H., Lee J. J., Ishizuka K.: *Pest. Biochem. Physiol.* 47, 113 (1993).
- Banhawy M., Soliman F., Abdel-Rehim S., Hamada H.: *Proc. Egypt. Acad. Sci.* 46, 99 (1996).
- Hassanein H. M. A., Banhawy M. A., Soliman F. M., Abdel-Rehim S. A., Müller W. E. G., Schröder H. C.: *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 37, 78 (1999).
- Kale P. G., Petty B. T., Walker S., Ford J. B., Dehkordi N., Tarasia S., Tasié B. O., Kale R., Sohni Y. R.: *Environ. Mol. Mutagen.* 25, 148 (1995).
- Environmental Protection Agency: *Federal Register* 50, 22202 (1992).

14. Ahrens W. H.: *Herbicide Handbook*, 7. vyd. Weed Science Society of America, Champagne, Illinois 1994.
15. Hurt S. S., Smith J. M., Hayes A. W.: *Toxicology* 29, 1 (1983).
16. Dybing E., Doeb J., Grotenc J., Kleiner J., O'Brien J., Renwick A. G., Schlatter J., Steinbergh P., Tritscheri A., Walker R., Younesk M.: *Food Chem. Toxicol.* 40, 237 (2002).
17. Rupp E., Zhong Q., Zuman P.: *Electroanalysis* 4, 11 (1992).
18. Rupp E., Zuman P., Šestáková I., Horák V.: *J. Agric. Food Chem.* 40, 2016 (1992).
19. Orr G. L., Elliott M., Hogan M. E.: *J. Agric. Food Chem.* 31, 1192 (1983).
20. Yosypchuk B.: *Disertační práce*. Univerzita Pardubice, Pardubice 2003.
21. Švancara I., Vtřas K., Barek J., Zima J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 31, 311 (2001).
22. Hayashi Y., Matsuda R., Ito K., Nishimura W., Imai K., Maeda M.: *Anal. Sci.* 21, 167 (2005).

**V. Novotný and J. Barek** (*Charles University in Prague, Department of Analytical Chemistry, UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry*): **Voltammetric Determination of Acifluorphen, Nitrophen and Oxyfluorphen with Solid Silver Amalgam and Carbon Paste Electrodes**

Optimum conditions are described for the determination of micromolar and submicromolar concentrations of herbicides Acifluorphen, Oxyfluorphen and Nitrophen by differential pulse voltammetry (DPV) on non-toxic solid silver amalgam electrode with modified meniscus in Britton-Robinson buffers at different pH. The detection limits are in the range  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>. DPV determination of Acifluorphen in BR buffer at pH 2 using a carbon paste electrode was developed with a detection limit of  $5 \cdot 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>.