

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ SUBMIKROMOLÁRNÍCH KONCENTRACÍ 3-NITROFLUORANTHENU A PENDIMETHALINU NA STŘÍBRNÉ PEVNÉ AMALGÁMOVÉ ELEKTRODĚ

LUCIE VAŇKOVÁ^{a*}, LUCIE MAIXNEROVÁ^{a*},
KAREL ČÍŽEK^b, JAN FISCHER^b, JIŘÍ
BAREK^b, TOMÁŠ NAVRÁTIL^c a BOGDAN
YOSYPCHUK^c

^a Masarykova střední škola chemická, Křemencova 12, 116 28 Praha 1, ^b Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí, Albertov 6, 128 43 Praha 2, ^c Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8
barek@natur.cuni.cz

Došlo 7.6.06, přijato 9.10.06.

Klíčová slova: 3-nitrofluoranthén, pendimethalin, voltametrie, stříbrná pevná amalgámová elektroda, pitná voda

Úvod

3-Nitrofluoranthén (3-NF) a pendimethalin představují potenciální riziko pro přirozené biologické funkce živé přírody s dopadem na zdraví lidí a zvířat, jelikož jsou jim přisuzovány možné karcinogenní účinky^{1,2}.

3-NF patří do skupiny látek označovaných jako nitrované polycyklické aromatické uhlovodíky (NPAH), které vznikají zejména při nedokonalém spalování fosilních paliv³, ale také při fotolytických reakcích mateřských polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH) s oxidy dusíku v atmosféře⁴. Pro stanovení NPAH byla popsána celá řada analytických metod s různou citlivostí a selektivitou. Mezi ty nejběžněji používané patří HPLC s UV/VIS detekcí, avšak největší potenciál představuje použití GC či HPLC s MS detekcí (viz přehledný referát⁵).

Pendimethalin je látka, která se používá jako herbicid² k zabraňování klíčivosti semen citlivých plevelů. Ve světě je běžně používán a v České republice se s ním lze setkat v nejrůznějších prostředcích jako např. Escort, Maraton či STOMP 330E (cit.⁶). Analytické metody jsou zaměřeny na stanovení pendimethalinu v půdě a ve vodě nejčastěji metodou GC s MS detekcí^{7,8}.

Polarografickému a voltametrickému chování těchto látek byla doposud věnována menší pozornost i přesto, že obě obsahují ve svých strukturách snadno redukovatelnou nitroskupinu. Jak 3-NF (cit.⁹) tak i pendimethalin^{10,11} byl zatím stanovován pouze na rtuťových elektrodách. V návaznosti na tyto studie je v předkládané práci věnována pozornost použití netoxické stříbrné pevné amalgámové elektrody (AgSAE)^{12–14} pro stanovení 3-nitrofluoranthenu a pendimethalinu. Tento druh elektrody představuje možnou náhradu za visící rtuťovou kapkovou elektrodu, která se běžně používá pro stanovení elektrochemicky redukovatelných analytů. Mezi její výhody patří široké potenciálové okno v katodické oblasti, nenáročná předúprava, netoxičita elektrodového materiálu, dlouhodobá stabilita odezvy či snadná manipulace při využití v terénních měřeních. Použití AgSAE umožňuje práci v různých modifikacích, zde bylo pracováno se rtuťovým meniskem modifikovanou stříbrnou pevnou amalgámovou elektrodou (m-AgSAE), se kterou je obecně dosahováno nejlepších výsledků v porovnání s ostatními modifikacemi. Základní charakteristiky, aplikační oblasti a specifikace práce s AgSAE jsou shrnuty v pracích Yosypchuka^{13,14}.

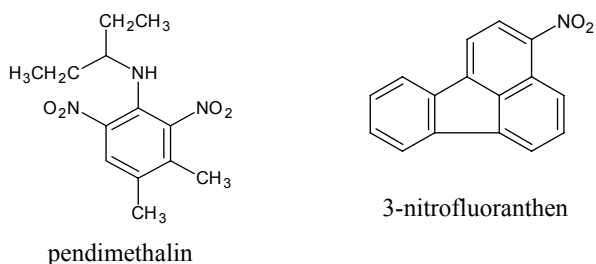
Cílem předkládané práce bylo nalézt optimální podmínky, při kterých by bylo možno detegovat obě látky v co nejnižších koncentracích pomocí diferenční pulsní voltametrie (DPV) či adsorpční rozpouštěcí voltametrie (AdSV) ve smíšeném vodně-methanolickém základním elektrolytu (ZE) a aplikovat je na přímé stanovení v pitné vodě.

Experimentální část

Chemikálie

Zásobní roztoky 3-nitrofluoranthenu a pendimethalinu (příslušné strukturální vzorce na obr. 1) v methanolu (p.a., Lachema, ČR) o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ byly připraveny rozpuštěním 0,02473 g 3-NF (90% Sigma-Aldrich, ČR) či 0,02810 g pendimethalinu (Výzkumný ústav organických syntéz, Pardubice-Rybitví) ve 100 ml

* Lucie Vaňková a Lucie Maixnerová s touto prací obsadily 3. místo za chemii v celopražském kole Středoškolské odborné činnosti v roce 2005. Tato tištěná verze je zkrácená oproti původní, která je vystavena jako doplňkový materiál na URL: http://chemicke-listy.vscht.cz/docs/full/2006_12_1105-1110.pdf.



Obr. 1. Strukturální vzorce studovaných látek

tohoto rozpouštědla. Roztoky o nižších koncentracích byly připravovány přesným ředěním zásobního roztoku methanolem. Všechny roztoky byly uchovávány ve tmě za laboratorní teploty. Spektrofotometricky bylo ověřeno, že oba roztoky jsou stále minimálně 120 dní. Další použité chemikálie: kyselina boritá, octová (99%), fosforečná (85%), hydroxid sodný a chlorid draselný (čistoty p.a.) byly získány od firmy Lachema, ČR. Brittonovy-Robinsonovy (B-R) tlumivé roztoky¹⁵ o příslušném pH byly připraveny smísením 0,2 mol l⁻¹ NaOH s roztokem obsahujícím kyselinu boritou, fosforečnou a octovou, každou o koncentraci 0,04 mol l⁻¹. Pro přípravu vodných roztoků byla používána deionizovaná voda (Millipore, USA). Používané roztoky byly uchovávány ve skleněných nádobách, ve tmě a za laboratorní teploty. Kyslík byl při voltametrickém měření odstraňován šestiminutovým probubláváním dusíkem čistoty 4.0 (Linde, ČR). Pro přípravu modelových vzorků pitné vody byla použita voda z pražské vodovodní sítě odebraná z budovy chemických kateder PŘF UK, Albertov 6, Praha 2.

Aparatura

Při voltametrických měřeních byla použita sestava Eco-Tribo Polarograph s programem PolarPro 2.0 fy Polar-Sensors, ČR pracujícím pod operačním systémem Windows 3.11 (Microsoft, USA). Měření byla prováděna v tříelektrodovém zapojení s referenční argentchloridovou elektrodou (1 M-KCl) (typ RAE 113) a pomocnou elektrodou tvořenou platinovým plíškem (vše Monokrystaly, Turnov). Jako pracovní byly použity stříbrné pevné amalgámové elektrody (AgSAE) č. 2-05-19 pro měření 3-NF a 2-05-26 pro měření pendimethalinu dodané fy Polar-Sensors, ČR. Průměry (*d*) amalgámového disku elektrod byly 500 μm (2-05-19) a 565 μm (2-05-26). Při DPV bylo pracováno s rychlostí polarizace 20 mV s⁻¹ a na elektrody byly vkládány pulsy o šířce 100 ms a modulační amplitudě -50 mV.

Přesná hodnota pH byla měřena digitálním pH metrem Jenway (typ 4330) s kombinovanou skleněnou elektrodou (typ 924 005) (vše Jenway, Velká Británie). pH metr byl kalibrován standardními vodnými pufrů za laboratorní teploty. V textu je dále používána hodnota výsledného pH vodně-methanolickeho roztoku. Jedná se o hod-

notu získanou měřením těchto roztoků pomocí skleněné elektrody kalibrované standardními roztoky vodných pufrů. Tato hodnota není tedy termodynamická veličina, ale pomocný parametr zavedený za účelem co nejstručnější charakterizace měřených roztoků.

Spektrofotometrická měření byla prováděna na přístroji Pye-Unicam SP8-400 UV/VIS spectrophotometer (Cambridge, Velká Británie) v křemenných kyvetách měřené tloušťky 1 mm.

Pracovní postupy

Stálost zásobních roztoků v methanolu byla kontrolována spektrofotometricky oproti čistému methanolu měřením absorbance při příslušných maximech při vlnové délce 382,0 nm pro 3-NF a 238,4 nm pro pendimethalin.

Při voltametrických stanoveních bylo postupováno vždy tak, že do 10 ml odměrné baňky byl odpipetován příslušný objem zásobního roztoku 3-NF či pendimethalinu v methanolu, přidán potřebný objem methanolu a po promíchání byl roztok doplněn BR pufrům o daném pH po rysku. Takto připravený roztok byl převeden do polarografické nádoby a zbaven kyslíku šestiminutovým probubláním dusíkem. Všechny křivky byly zaznamenány 3krát. Před vstupem dusíku do polarografické nádoby byla zařazena promývačka obsahující směs methanol-voda o stejném poměru jako analyzovaný roztok. Všechna měření byla prováděna za laboratorní teploty. Výšky píků pro 3-NF byly vyhodnocovány od spojnice minim po stranách daného píku, kdežto pro pendimethalin byla nalezena společná spojnice minim před prvním a za druhým píkem. Mez stanovitelnosti (*L_Q*) byla zjišťována programem ADSTAT 2.0 (TriloByte, ČR), který ji počítá jako nejmenší hodnotu signálu, pro kterou je relativní směrodatná odchylka predikce z kalibračního grafu dostatečně malá a rovna číslu 0,1 (cit.¹⁶).

Pracovní elektrodu m-AgSAE bylo nutné před vlastním měřením připravit tak, aby bylo zaručeno dosažení reprodukovatelných výsledků. V souladu s postupy doporučovými v návodech pro použití komerčních elektrod byly prováděny tyto operace: amalgamace, elektrochemická aktivace a regenerace. Tyto operace jsou podrobněji popsány v práci¹².

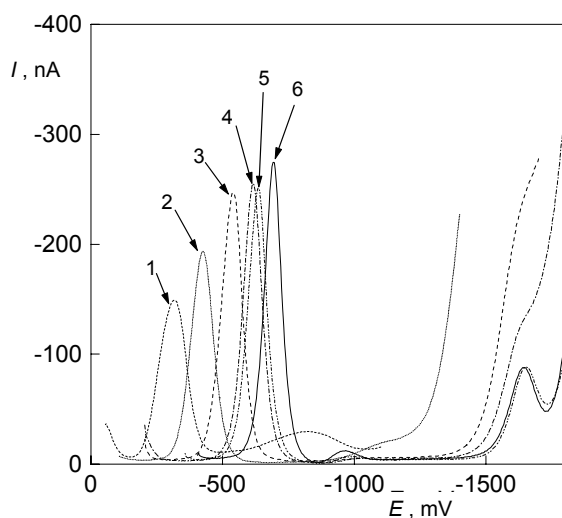
Výsledky a diskuse

3-Nitrofluoranthren

Vliv pH na chování 3-NF při DPV na m-AgSAE byl sledován ve směsi methanol-BR pufr pH 2–12 (9:1). Koncentrace látky byla 1·10⁻⁴ mol l⁻¹. Prostředí bylo vybráno na základě předchozích měření 3-NF na rtuťových elektrodách, kde vysoký obsah methanolu zabraňoval vylučování 3-NF během analýzy⁹. Vybrané voltamogramy 3-NF pro různé pH jsou uvedeny na obr. 2. Je patrné, že 3-NF poskytuje v závislosti na pH dva píky. Méně negativní pík se objevuje v celém rozsahu pH a jeho potenciál (*E_p*¹) se po-

souvá se stoupajícím pH směrem k zápornějším hodnotám. Druhý pík je přítomen jak v kyselých, tak i alkalických pH. V kyselé oblasti se jeho potenciál (E_p^2) posouvá k zápornějším hodnotám se vzrůstem pH, avšak v alkalické oblasti se hodnota E_p^2 ani I_p^2 (proud píku) prakticky nemění se změnou pH. Z předcházejících měření na rtuťových elektrodách⁹ lze usuzovat, že první pík odpovídá čtyřelektronové irreverzibilní redukci nitroskupiny na hydroxylaminoskupinu, která je dále irreverzibilně redukována až na aminoskupinu (2. pík).

Nejvyšší a nejlépe vyhodnotitelný 1. pík (I_p^1) 3-NF byl získán v prostředí methanol-BR pufr pH 12 (9:1). Pro další měření byl použit roztok 0,01 M-NaOH místo BR pufru o pH 12. Pro kontrolu, zda nedochází k pasivaci elektrody, bylo provedeno 24 měření 3-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) v prostředí methanol-0,01 M-NaOH při experimentálně nalezených optimálních regeneračních potenciálech $E_{in} = -350 \text{ mV}$ a $E_{fi} = -1600 \text{ mV}$. Opakovatelnost



Obr. 2. DP voltamogramy 3-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) měřené technikou DPV na m-AgSAE; $d = 500 \mu\text{m}$, v prostředí methanol-BR pufr (9:1) o pH BR pufru 2,0 (1), 4,0 (2), 6,0 (3), 8,0 (4), 10,0 (5) a 12,0 (6)

Tabulka I

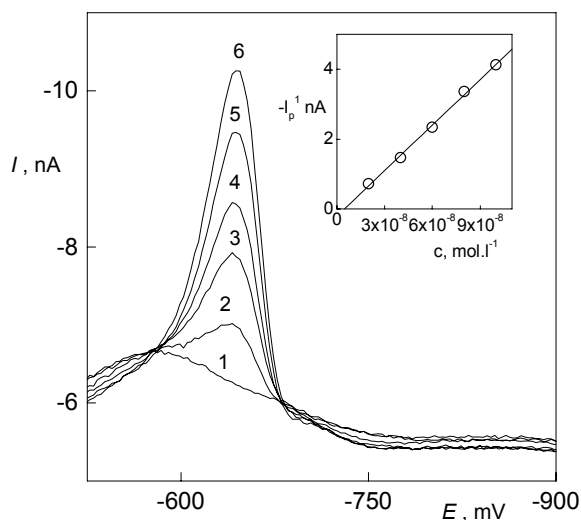
Parametry kalibračních přímků pro stanovení 3-NF metodou DPV a AdSV na m-AgSAE, $d = 500 \mu\text{m}$

Technika	c [mol l^{-1}]	Směrnice [$\text{nA mol}^{-1} \text{l}$]	Úsek [nA]	Korelační koeficient	L_Q (mol l^{-1})
DPV ^a	$(1-10) \cdot 10^{-6}$	$4,95 \cdot 10^6$	2,9	0,9987	–
DPV ^a	$(4-10) \cdot 10^{-7}$	$6,14 \cdot 10^6$	–0,2	0,9982	$4 \cdot 10^{-7}$
AdSV ^b	$(2-10) \cdot 10^{-7}$	$3,61 \cdot 10^7$	0,5	0,9996	–
AdSV ^b	$(2-10) \cdot 10^{-8}$	$4,35 \cdot 10^7$	–0,2	0,9987	$3 \cdot 10^{-8}$

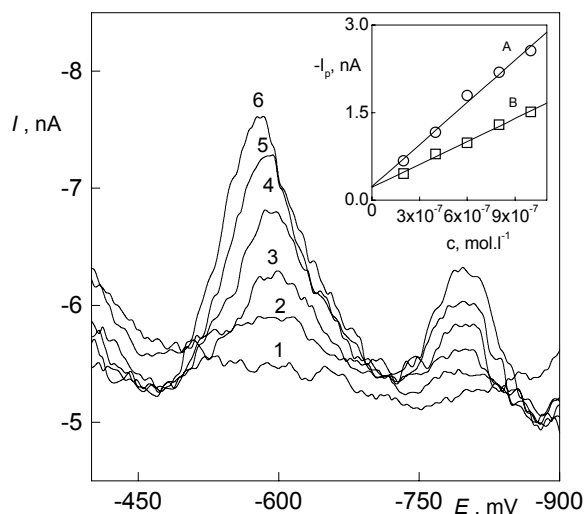
^a Prostředí methanol-0,01 M-NaOH (9:1); $E_{in} = -350 \text{ mV}$ a $E_{fi} = -1600 \text{ mV}$, ^b prostředí methanol-0,01 M-NaOH (1:1); $E_{in} = -350 \text{ mV}$ a $E_{fi} = -1600 \text{ mV}$; $t_{acc} = 15 \text{ s}$, $E_{acc} = -350 \text{ mV}$

byla charakterizována pomocí relativní směrodatné odchylky, RSD = 1,1 %, jenž vyjadřovala nízkou míru pasivace elektrody, která má obvykle za následek pokles výšky píku. Za optimálních podmínek byly změřeny kalibrační závislosti v rozmezí $2 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ 3-NF. Koncentraci $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ však již nebylo možné spolehlivě vyhodnotit. V koncentračním rozmezí $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ nebyla koncentrační závislost již lineární a byl rovněž pozorován určitý posun E_p^1 směrem k zápornějším hodnotám. Parametry získaných kalibračních závislostí jsou uvedeny v tabulce I.

Při použití AdSV bylo nutné nalézt nejen vhodné prostředí, ale i potenciál akumulace (E_{acc}) a čas akumulace (t_{acc}). 3-NF je dobře rozpustný v methanolu, jehož vysoká koncentrace v roztoku tak vede ke snížení adsorpce látky na elektrodě. Byl tedy sledován vliv akumulace 3-NF ($c = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$) na výšku proudu píku v prostředí methanol-0,01 M-NaOH (9:1), (1:1) a (1:9) pro $E_{acc} = -350 \text{ mV}$. Nejvyšších hodnot signálu bylo dosaženo v prostředí obsahujícím 10 % methanolu pro $t_{acc} = 300 \text{ s}$, ve kterém byla poté změřena kalibrační závislost pro koncentrační rozmezí $2 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$. Avšak během měření docházelo k výrazné pasivaci elektrody a od určité koncentrace 3-NF už nebyl pozorován lineární růst signálu v závislosti na koncentraci. K zajištění dostatečně opakovatelného signálu bylo dále pracováno v prostředí 50% methanolu, v němž zřejmě dochází ke snazšímu rozpouštění produktů redukce 3-NF z povrchu elektrody. Závislost I_p^1 na t_{acc} pro $E_{acc} = -350 \text{ mV}$ v prostředí methanol – 0,01 M-NaOH (1:1) vykazuje maximum při $t_{acc} = 60 \text{ s}$, avšak ani za těchto podmínek nebyla kalibrační závislost lineární. Proto byl pro proměření kalibračních závislostí pro 3-NF v rozmezí $2 \cdot 10^{-7}$ až $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ zvolen čas akumulace $t_{acc} = 15 \text{ s}$ a potenciál akumulace $E_{acc} = -350 \text{ mV}$, kdy byla získána lineární závislost v celém koncentračním rozsahu. Totéž platí i o řádově nižším koncentračním rozmezí $2 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ (viz obr. 3). Parametry koncentračních závislostí pro DPV a AdSV stanovení 3-NF na m-AgSAE jsou uvedeny v tabulce I.



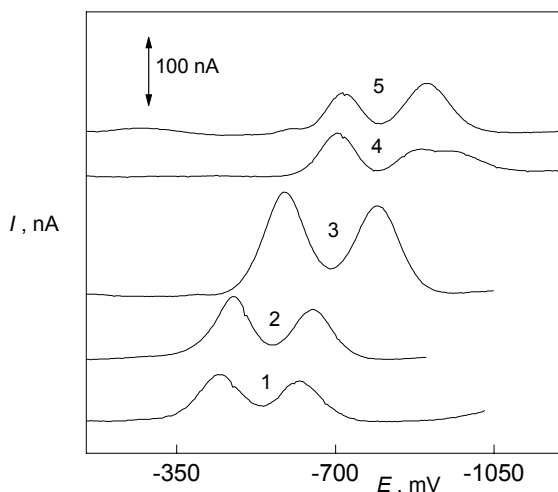
Obr. 3. AdS voltamogramy 3-NF na m-AgSAE; $d = 500 \mu\text{m}$, v prostředí methanol-0,01 M-NaOH (1:1) při $t_{\text{acc}} = 15 \text{ s}$ a $E_{\text{acc}} = -350 \text{ mV}$, $E_{\text{in}} = -350 \text{ mV}$ a $E_{\text{fi}} = -1600 \text{ mV}$; $c(3\text{-NF})$: 0 (1), $2 \cdot 10^{-8}$ (2), $4 \cdot 10^{-8}$ (3), $6 \cdot 10^{-8}$ (4), $8 \cdot 10^{-8}$ (5), $10 \cdot 10^{-8}$ (6) mol l^{-1} ; vložená kalibrační závislost pro první pik I_p^1



Obr. 5. DP voltamogramy pendimethalinu na m-AgSAE; $d = 565 \mu\text{m}$, v prostředí methanol-BR pufr pH 7 (1:1), $E_{\text{in}} = -100 \text{ mV}$ a $E_{\text{fi}} = -1100 \text{ mV}$; $c(\text{pendimethalin})$: 0 (1), $2 \cdot 10^{-7}$ (2), $4 \cdot 10^{-7}$ (3), $6 \cdot 10^{-7}$ (4), $8 \cdot 10^{-7}$ (5), $10 \cdot 10^{-7}$ (6) mol l^{-1} ; vložené kalibrační závislosti pro první pik I_p^1 (A) a pro druhý pik I_p^2 (B)

Pendimethalin

Vliv pH na chování pendimethalinu při DPV na m-AgSAE byl sledován ve směsi methanol-BR pufr pH 2–12 (9:1). Koncentrace látky byla $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$. Prostředí bylo



Obr. 4. DP voltamogramy pendimethalinu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) měřené technikou DPV na m-AgSAE; $d = 565 \mu\text{m}$, v prostředí methanol-BR pufr (1:1) o pH BR pufru 2,0 (1), 4,0 (2), 7,0 (3), 10,0 (4) a 12,0 (5)

vybráno na základě předchozích měření pendimethalinu na rtuťových elektrodách¹⁰. Vybrané voltamogramy pendimethalinu pro různá pH jsou uvedeny na obr. 4. Z naměřených závislostí vyplývá, že pendimethalin poskytuje v celé oblasti pH pouze dva píky, které se s rostoucím pH posouvají k negativnějším potenciálům. Na základě výsledků Oláha¹⁰ lze každému píku pendimethalinu přisoudit čtyřelektronovou irreverzibilní redukci jedné nitroskupiny na hydroxylaminovou skupinu.

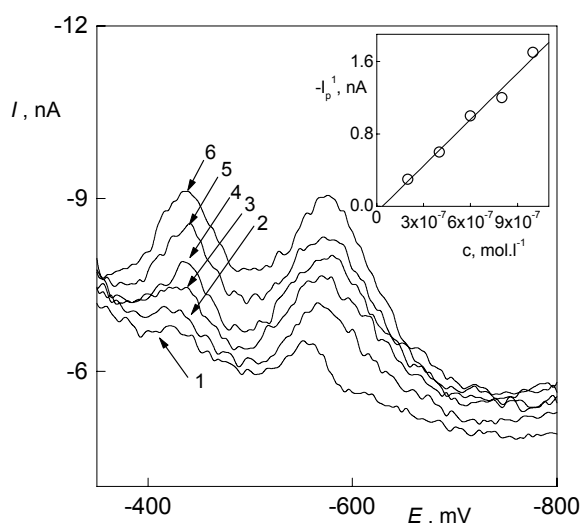
Nejlépe vyhodnotitelné píky byly získány v roztoku methanol-BR pufr pH 7 (1:1), a proto bylo toto prostředí vybráno pro proměření koncentračních závislostí. Ve stejném roztoku byla nejprve sledována výška píku pendimethalinu v závislosti na počtu měření při potenciálech regenerace $E_{\text{in}} = -200 \text{ mV}$ a $E_{\text{fi}} = -1400 \text{ mV}$. Ukázalo se, že při takto zvolených regeneračních potenciálech docházelo k výraznému poklesu proudů píků a posunům jejich E_p k zápornějším hodnotám, což bylo způsobeno pasivací elektrody. Byly tedy experimentálně nalezeny nové optimální regenerační potenciály $E_{\text{in}} = -100 \text{ mV}$ a $E_{\text{fi}} = -1100 \text{ mV}$, při kterých byl pozorován nejmenší pokles obou píků. U prvních pěti měření byl pokles nejvýraznější, poté však došlo k ustálení signálu. Proto tato první měření nebyla vyhodnocována. Za těchto podmínek byly proměřeny kalibrační křivky pendimethalinu v rozsahu $2 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$. Na obr. 5 jsou uvedeny voltamogramy pendimethalinu pro koncentrační rozmezí $2 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$. Pro rozmezí $2 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ nebyla již závislost lineární. Vyhodnocovány byly vždy oba píky (I_p^1 a I_p^2). Parametry kalib-

Tabulka II

Parametry kalibračních přímek pro stanovení pendimethalinu pomocí DPV na m-AgSAE, $d = 565 \mu\text{m}$

c [mol Γ^{-1}]	Směrnice [nA mol $^{-1}$ l]		Úsek [nA]		Korelační koeficient		L_Q [mol Γ^{-1}]	
	1. pík	2. pík	1. pík	2. pík	1. pík	2. pík	1. pík	2. pík
$(2-10) \cdot 10^{-6}$ ^a	$2,17 \cdot 10^6$	$1,55 \cdot 10^6$	-1,6	-1,2	0,9984	0,9954	–	–
$(2-10) \cdot 10^{-7}$ ^a	$2,41 \cdot 10^6$	$1,31 \cdot 10^6$	-0,2	-0,2	0,9950	0,9966	$4 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$
$(2-10) \cdot 10^{-6}$ ^b	$1,50 \cdot 10^6$	$0,83 \cdot 10^6$	-0,9	-1,0	0,9803	0,9522	–	–
$(2-10) \cdot 10^{-7}$ ^b	$1,68 \cdot 10^6$	$0,98 \cdot 10^6$	-0,1	-0,3	0,9955	0,8893	$5 \cdot 10^{-7}$	–

^a Methanol-BR pufr pH 7 (1:1); $E_{in} = -100$ mV, $E_{\bar{n}} = -1100$ mV, ^b modelové vzorky pitné vody v prostředí BR pufru pH 7; $E_{in} = -100$ mV, $E_{\bar{n}} = -1100$ mV



Obr. 6. DP voltamogramy pendimethalinu v pitné vodě na m-AgSAE; $d = 565 \mu\text{m}$, v prostředí BR pufr o pH 7 (1:1), $E_{in} = -100$ mV a $E_{\bar{n}} = -1100$ mV; c (pendimethalin): 0 (1), $2 \cdot 10^{-7}$ (2), $4 \cdot 10^{-7}$ (3), $6 \cdot 10^{-7}$ (4), $8 \cdot 10^{-7}$ (5), $10 \cdot 10^{-7}$ (6) mol Γ^{-1} ; vložená kalibrační závislost pro první pík I_p^1

račních závislostí pro jednotlivá koncentrační rozmezí jsou uvedeny v tabulce II.

Nalezené optimální podmínky pro stanovení pendimethalinu pomocí DPV na m-AgSAE byly aplikovány pro jeho přímé stanovení v modelových vzorcích pitné vody. K 5 ml pitné vody bylo přidáno potřebné množství zásobního roztoku pendimethalinu ($2-10 \mu\text{l}$) a vzorek byl doplněn BR pufr pH 7 do 10 ml a po probublání dusíkem byl zaznamenán DP voltamogram. Koncentrační závislosti byly proměřeny v rozmezích $2 \cdot 10^{-6}-1 \cdot 10^{-5}$ a $2 \cdot 10^{-7}-1 \cdot 10^{-6}$ mol Γ^{-1} (viz obr. 6). Opět byly vyhodnocovány oba píky. Kvůli přítomnosti píků v základním elektrolytu bylo nutné odečíst jejich signál od signálu pendimethalinu v kalibračních závislostech a tak provést korekci úseků kalibračních přímek. Příslušné parametry jsou uvedeny v tabulce II.

Stanovení založené na měření výšky 1. píku má daleko vyšší směrnici a stejně tak i korelační koeficient, proto je mu při stanovení pendimethalinu dáována přednost před měřením výšky 2. píku.

Závěr

Byly nalezeny vhodné podmínky pro stanovení submikromolárních koncentrací genotoxických látek 3-nitrofluoranthenu a pendimethalinu na m-AgSAE pomocí diferenční pulsní voltametrie, pro 3-nitrofluoranthenu i pomocí adsorpční rozpouštěcí voltametrie. Pro pendimethalin byly nalezené podmínky aplikovány pro jeho stanovení v modelových vzorcích pitné vody.

Tento výzkum byl finančně podporován Grantovou agenturou Univerzity Karlovy (projekt 332/2006) a Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy (projekt LC06035).

LITERATURA

- URL: http://www.who.int/ipcs/publications/part_1.pdf, staženo 5.6.2006.
- URL: http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC33194, staženo 5.6.2006.
- Rosenkranz H.S.: *Mutat. Res.* 101, 1 (1982).
- Vincenti M., Minero C., Pelizzetti E., Fontana M., De Maria R.: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 7, 1255 (1996).
- Barek J., Cvačka J., Moreira J. C., Zima J.: *Chem. Listy* 90, 805 (1996).
- URL: http://www.srs.cz/srs/registrace/seznam/registr_2005_03_15_read_only.pdf, staženo 8.12.2005.
- Goncalves C., Alpendurada M. F.: *Talanta* 65, 1179 (2005).
- Tanabe A., Mitobe H., Kawata K., Sakai M.: *J. Chromatogr., A* 754, 159 (1996).

9. Čížek K.: *Diplomová práce*. Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Praha 2003.
10. Oláh B.: *Diplomová práce*. Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Praha 1992.
11. Sreedhar M., Damodar J., Venkata N., Jyothi V., Reddy S. R. J.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 73, 2477 (2000).
12. Yosypchuk B., Novotný L.: *Chem. Listy* 96, 756 (2002).
13. Yosypchuk B., Novotný L.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 32, 141 (2002).
14. Yosypchuk B., Novotný L.: *Electroanalysis* 14, 1733 (2002).
15. Sýkora V., Zátka V.: *Příruční tabulky pro chemiky*, str. 149. SNTL, Praha 1967.
16. Meloun M., Militký J.: *Statistické zpracování experimentálních dat na osobním počítači*. FINISH, Pardubice 1992.

L. Vaňková^a, L. Maixnerová^a, K. Čížek^b, J. Fischer^b, J. Berek^b, T. Navrátil^c, and B. Yosypchuk^c
(^aMasaryk Technical College of Chemistry, Prague, ^bDepartment of Analytical Chemistry, UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, Charles University, Prague, ^cJ. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague):
Voltammetric Determination of Submicromolar Concentrations of 3-Nitrofluoranthene and Pendimethalin at Silver Solid Amalgam Electrode

Optimum conditions are described for the determination of genotoxic 3-nitrofluoranthene (3-NF) and pendimethalin using differential pulse voltammetry (DPV). The limits of quantification (L_Q) around $4 \cdot 10^{-7}$ mol l⁻¹ were found for both the materials. In addition, adsorptive stripping voltammetry was used for determination of 3-NF with L_Q around $3 \cdot 10^{-8}$ mol l⁻¹. The practical applicability of newly developed methods was demonstrated on direct determination of pendimethalin in model samples of drinking water by DPV with L_Q around $5 \cdot 10^{-7}$ mol l⁻¹.