

Sledování pesticidů ve vodách s využitím voltametrických metod

Renáta ŠELEŠOVSKÁ, Lenka JANÍKOVÁ, Jaromíra CHÝLKOVÁ

Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Univerzita Pardubice,
Studentská 573, 532 10 Pardubice,
e-mail: renata.selesovska@upce.cz

Souhrn

Pesticidy jsou látky celosvětově hojně využívané zejména v zemědělství, které ale mohou mít i řadu negativních dopadů na kvalitu životního prostředí, vodní organismy, rostliny, živočichy i člověka. Proto je třeba mít k dispozici citlivé analytické metody pro jejich stanovení v jednotlivých složkách prostředí. Vzhledem k tomu, že řada pesticidních látek je elektrochemicky aktivní, je možné pro jejich monitorování použít voltametrii. Cílem této práce je shrnutí možností voltametrických metod s využitím stříbrné pevné amalgámové a borem dopované diamantové elektrody při stanovení pesticidních látek na základě sledování jejich redukčních nebo oxidačních reakcí. Byly vyvinuty konkrétní metody a optimalizovány parametry stanovení herbicidů linuronu, metamitronu, metribuzinu, picloramu, terbutrynu, triasulfuronu a triclopyru a insekticidů imidaclopridu, methiocarbu a pymetrozinu.

Klíčová slova: Pesticidy, monitoring, voltametrie, stříbrná pevná amalgámová elektroda, borem dopovaná diamantová elektroda.

Úvod

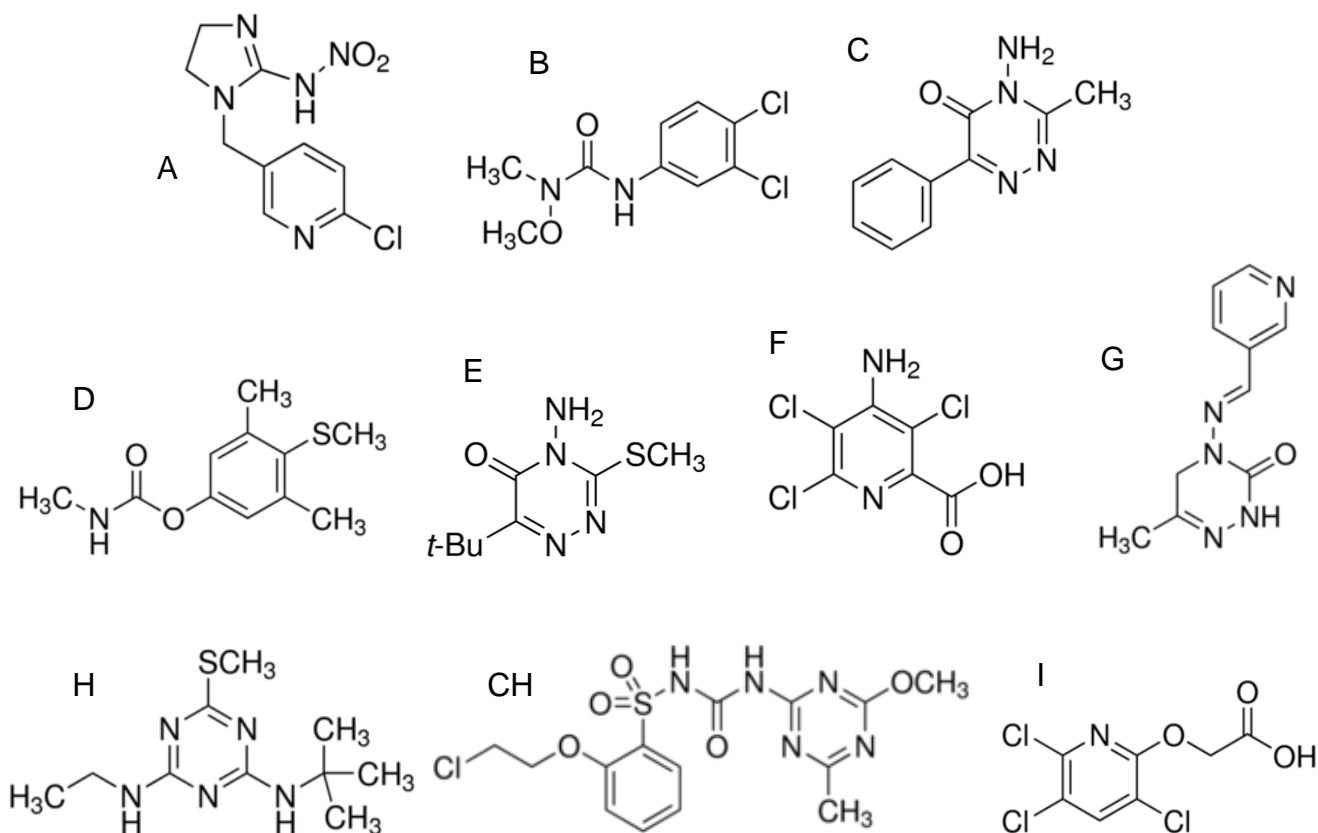
Pesticidy jsou prostředky chemického nebo biologického charakteru, které se používají zejména na ochranu zemědělských plodin proti rostlinným a živočišným škůdcům, a jejich aplikace vede k růstu zemědělské produkce i její kvality. Využívají se rovněž při prevenci, potlačení, odpuzení nebo kontrole různých škůdců během výroby, skladování, transportu či distribuce potravin, zemědělských komodit a krmiv. Obecně se jedná o látky anorganického nebo organického původu používané na ochranu užitkových rostlin v zemědělství a lesnictví, proti plevelům, houbám a živočišným škůdcům. Pesticidy našly uplatnění i ve vodním hospodářství, kde slouží například k likvidaci některých vodních rostlin, redukci zooplanktonu apod. V neposlední řadě brání šíření některých onemocnění, která jsou přenášena např. komáry, klíšťaty a jiným hmyzem. Celosvětově množství používaných pesticidních látek neustále roste, což souvisí se zvyšujícím se rizikem znečištění půdy, vod a ovzduší, intoxikace zemědělských produktů nebo ohrožení vegetace a živočichů vyskytujících se volně v přírodě. Pesticidy jsou obvykle těžko rozložitelné, u člověka se mohou kumulovat v organismu a způsobovat chronická onemocnění¹⁻³.

Vzhledem k možným negativním dopadům pesticidů je nutné mít k dispozici citlivé a selektivní metody pro jejich stanovení v jednotlivých složkách životního prostředí i v biologickém materiálu. Nejčastěji se pro tyto účely využívají chromatografické metody s různými detekčními systémy⁴⁻⁶. Tyto metody jsou obvykle instrumentálně i časově náročné a vyžadují často složitou úpravu vzorku před vlastní analýzou^{7, 8}. Vzhledem k tomu, že řada pesticidních látek je elektroaktivní, nabízí se pro jejich stanovení rovněž elektrochemické, např. voltametrické metody⁹. Jejich výhodou je malá instrumentální i časová náročnost, jednoduchá obsluha a rovněž možnost využití při analýzách přímo v terénu pomocí přenosných analyzátorů. Rovněž nakládání se vzorkem před analýzou je často velmi jednoduché, např. při analýze vod stačí obvykle pouze přidavek základního elektrolytu pro zajištění vodivosti prostředí. Voltametrie byla v minulosti spojována zejména se rtuťovými elektrodami, jejichž využívání v praxi je však v současnosti omezováno v souvislosti s obavami z toxicity rtuti, resp., jejich par a organokovových sloučenin^{10, 11}. Jedním z hlavních trendů v současné elektroanalytické chemii je proto vývoj nových elektrodových materiálů případně modifikace stávajících, které by jednak mohly nahradit rtuťové elektrody při sledování redukčních reakcí nebo by přinášely vylepšení některých konkrétních

analytických parametrů, zejm. citlivosti, selektivity, mezí detekce a stanovitelnosti. Důležitá je i jejich slučitelnost s tzv. zelenou analytickou chemií, která požaduje minimální toxicitu elektrodových materiálů.

Mezi elektrodové materiály, jež mohou nahradit rtuť při sledování redukčních reakcí biologicky aktivních látek, mezi něž se řadí i pesticidy, patří stříbrná pevná amalgámová elektroda (silver solid amalgam electrode, AgSAE)¹². AgSAE představuje určitý kompromis mezi rtuťovými a pevnými elektrodami. Vzhledem k přítomnosti rtuti v elektrodovém materiálu si zachová velice dobré elektrochemické vlastnosti, zejména vysoké přepětí vodíku a možnost elektrochemické regenerace povrchu. Protože se jedná o pevnou elektrodu, je také dostatečně mechanicky odolná, stabilní a může na rozdíl od rtuťových elektrod sloužit i v průtokových systémech nebo terénních analyzátoch. Navíc materiál elektrody je netoxický. V praxi se používá nejčastěji leštěná (polished, p-) AgSAE, jejíž povrch je pevný bez přítomnosti kapalné rtuti, nebo varianta s povrchem modifikovaným rtuťovým meniskem (m-AgSAE), jejíž vlastnosti jsou díky malému množství rtuti na povrchu nejbližší elektrodám rtuťovým^{13, 14}. Amalgámové elektrody našly široké uplatnění jak při stanovení anorganických^{14, 15} i organických látek^{16, 17}, tak v oblasti analýzy DNA¹⁸ a proteinů¹⁹. Elektrodovým materiálem, který přináší nové možnosti v oblasti elektroanalytické chemie, je borem dopovaný diamant (BDD)²⁰, jenž se připravuje chemickou depozicí par. Elektrody z tohoto materiálu umožňují měření v širokém potenciálovém rozsahu a tedy sledování jak oxidačních, tak redukčních reakcí. Dále vykazují malý šum, jejich povrch má parafinický charakter, takže obvykle nedochází k adsorpci látek, čímž jsou minimalizovány problémy s pasivací elektrody²¹. V praxi se BDDE používají nejčastěji při analýze organických látek²²⁻²⁵.

Předmětem této práce je studium možností voltametrických metod ve spojení s AgSAE a BDDE v oblasti monitorování obsahu pesticidů v prostředí, zejména ve vodách. Byla vyvinuta řada metod založených na redukci nebo oxidaci vybraných pesticidních látek (obrázek 1), které byly úspěšně použity při analýze komerčně dostupných pesticidních přípravků a přírodních vod.



Obrázek 1: Strukturní vzorce analyzovaných pesticidů: A – imidacloprid, B – linuron, C – metamitron, D – methiocarb, E – metribuzin, F – picloram, G – pymetrozin, H – terbutryn, CH – triasulfuron, I – triclopyr

Experimentální část

Chemikálie

Všechny chemikálie použité pro přípravu základních elektrolytů a standardních roztoků byly čistoty p.a. (pokud není uvedeno jinak). Brittonův-Robinsonův pufr (BRB) v rozsahu pH 2-12 byl připravován mísením kyselá a alkalické složky pod pH-metrem. Kyselou složku představoval roztok 0,04M H₃PO₄, 0,04M H₃BO₃ a 0,04M CH₃COOH, alkalickou složkou byl roztok 0,2M NaOH (vše Lachema, ČR). Roztoky H₂SO₄ o různých koncentracích byly připravovány ředěním koncentrované kyseliny (Ing. Petr Švec – PENTA, ČR) destilovanou vodou (vodivost < 0.05 μS cm⁻¹, Milli-Q-Gradient, Millipore, ČR). Organická rozpouštědla používaná na přípravu zásobních roztoků analyzovaných pesticidů (methanol, ethanol, acetonitril) pocházela od firmy Ing. Petr Švec – PENTA, ČR. Standardní roztoky jednotlivých pesticidů o koncentraci 0,01 nebo 0,001 M (imidacloprid, linuron, metamitron, methiocarb, metribuzin, picloram, pymetrozin, terbutryn, triasulfuron a triclopyr; všechny Sigma-Aldrich, ČR) byly připraveny rozpuštěním ve vhodném rozpouštědle v závislosti na rozpustnosti látek, konkrétně v destilované vodě, methanolu, ethanolu nebo acetonitrilu. Připravené zásobní roztoky byly uchovávány v lednici bez přístupu světla. Roztoky o nižších koncentracích byly připravovány denně čerstvě ředěním příslušným elektrolytem.

Instrumentální vybavení

Eco-Tribo polarograf (Polaro-Sensors, ČR) se softwarem POLAR.PRO 5.1²⁶ a AUTOLAB PGSTAT 12 (Metrohm Autolab, Nizozemí) se softwarem NOVA 1.11 byly použity pro všechna realizovaná voltametrická měření. Tříelektrodový elektrochemický článek byl tvořen m-, p-AgSAE (Eco-Trend Plus, ČR) nebo BDDE (Windsor Scientific, UK) jako pracovními elektrodami, nasycenou argentchloridovou (Ag|AgCl(KCl), nasyc.) referenční elektrodou a platinovým drátkem jako pomocnou elektrodou (obě Monokrystaly, ČR).

Pro měření pH byl využíván Accumet pH-meter AB150 (Fisher Scientific, ČR) a pro usnadnění rozpouštění analytů sloužila ultrazvuková lázeň Bandelin Sonorex (Schalltec GmbH, SRN). V případě redukčních měření s využitím amalgamových elektrod byl z roztoku vzorku se základním elektrolytem před měřením odstraňován kyslík probubláváním dusíkem (třída čistoty 4,0; Linde, ČR). Všechna měření probíhala při laboratorní teplotě (23±2 °C).

Pracovní postupy

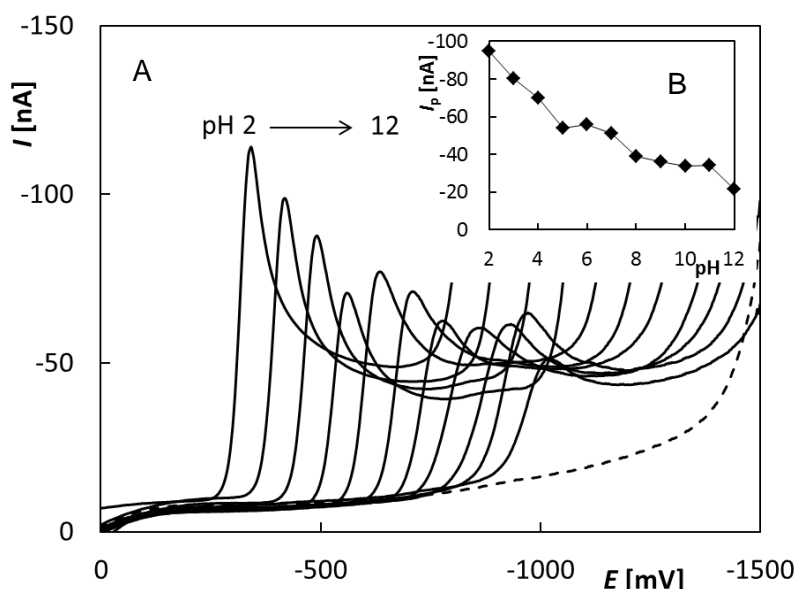
Pro studium voltametrického chování analyzovaných látek byla vždy použita cyklická (CV) nebo stejnosměrná voltametrie (DCV) a byly měřeny závislosti proudových signálů na pH elektrolytu a rychlosti polarizace elektrody. Pro vlastní vývoj voltametrické metody stanovení látek byla obvykle optimalizována diferenční pulzní voltametrie (DPV) a v některých případech se ukázala vhodnější square wave voltametrie (SWV). Vždy byly testovány základní parametry jako počáteční ($E_{\text{poč}}$) a konečný (E_{kon}) potenciál, rychlost polarizace (v), výška a šířka pulzu u DPV a potenciálový krok, amplituda (A) a frekvence (f) u SWV. V případě AgSAE byly optimalizovány podmínky regenerace povrchu mezi měřeními a u BDDE její elektrochemická předúprava. S využitím metod s navrženými parametry byly proměřeny koncentrační závislosti pro jednotlivé studované látky a byly vypočteny základní statistické parametry jako lineární dynamický rozsah (LDR), limit detekce (LOD), relativní směrodatná odchylka opakovaného měření (RSD_M) nebo RSD opakovaného stanovení (RSD_S). Parametry kalibračních přímků a intervaly spolehlivosti byly vypočteny pomocí programu OriginPro9 (OriginLab Corporation, USA) na hladině významnosti 0,05. LOD byly vypočítány jako 3× směrodatná odchylka úseku dělená směrnici kalibrační přímky²⁷.

Reálné vzorky byly pro analýzu připravovány ve všech případech stejně. Vhodná navážka pesticidních přípravků byla pomocí ultrazvukové lázně rozpuštěna ve vhodném organickém rozpouštědle. Vzhledem k tomu, že v analyzovaných vzorcích přírodních vod se uvedené pesticidy běžně nevyskytovaly, byly tyto vody obohaceny přísadami standardů jednotlivých látek na známou koncentraci. Před analýzou byly vzorky pouze naředěny základním elektrolytem. Vlastní stanovení probíhalo metodou standardního přídatku, kdy byly ke vzorku do polarografické nádoby vždy přidány minimálně 2 – 3 přídatky standardního roztoku o známé koncentraci analytu.

Výsledky a diskuse

Na úvod každé studie byly změřeny cyklické voltamogramy jednotlivých analyzovaných látek a byla ověřena jejich elektroaktivita, tedy zda poskytují analyticky využitelné redoxní signály na vybraných pracovních elektrodách. Vzhledem k použitým elektrodovým materiálům se vždy jednalo o sledování redukčních reakcí analytů na AgSAE a oxidačních procesů na BDDE. Některé pesticidy poskytovaly jak redukční, tak oxidační signál, a proto byly vyvinuty metody stanovení s využitím jak BDDE, tak AgSAE. Co se týče AgSAE, některé analyty poskytovaly proudovou odezvu na pevném povrchu p-AgSAE bez přítomnosti kapalné rtuti i na m-AgSAE, jiné pouze na elektrodě s povrchem modifikovaným rtuť. Přehled pesticidů, jež byly na našem pracovišti analyzovány, je uveden v tabulce 1 (cit. ²⁸⁻³⁸).

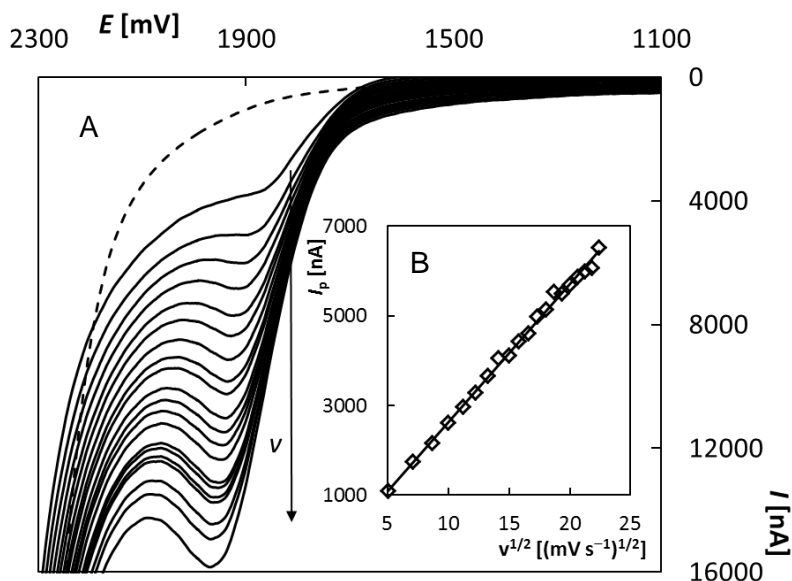
Volba základního elektrolytu je velmi důležitá, protože prostředí (zejm. pH) významně ovlivňuje probíhající redoxní reakce, tvar a polohu odpovídajících proudových signálů. Na obrázku 2 je pro ilustraci uveden příklad voltamogramů herbicidu metamitronu ($1,0 \times 10^{-5}$ M) naměřených na m-AgSAE v prostředí BRB v rozsahu pH 2 – 12. Je vidět, že výška píku (I_p) postupně klesala s rostoucím pH a současně se signál posouval směrem k negativnějším potenciálům. Pro vývoj metody stanovení metamitronu bylo proto zvoleno prostředí BRB o pH 2. Obdobné studie byly provedeny pro všechny testované pesticidní látky a získané výsledky jsou shrnuty v tabulce 1. S výjimkou insekticidu imidaclopridu, který poskytoval nejlepší redukční signál v alkalickém prostředí (BRB o pH 10), bylo pro všechny látky vhodné kyselé prostředí BRB (pH 2 – 3) nebo zředěné H_2SO_4 (0,05 – 1,0 M).



Obrázek 2: DC voltamogramy $1,0 \times 10^{-5}$ M metamitronu naměřené na m-AgSAE v závislosti na pH (A) a závislost I_p na pH (B);

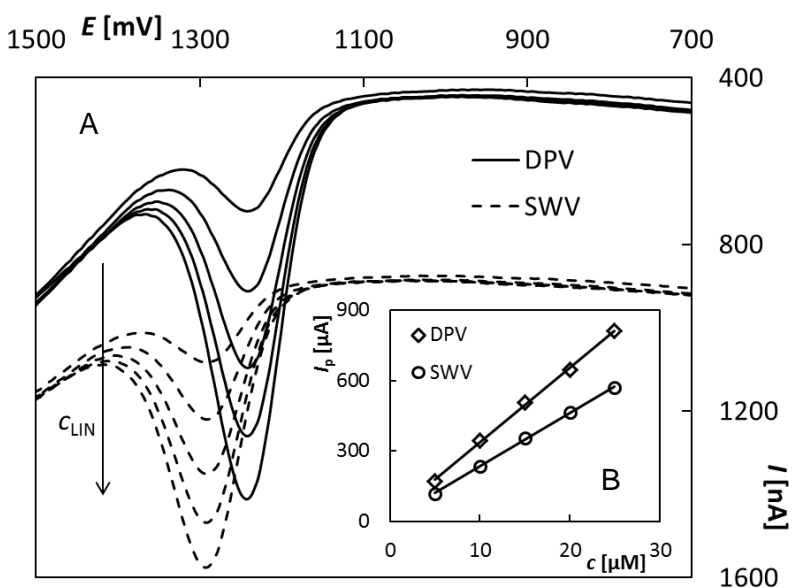
$E_{poč} = 0$ mV, $E_{kon} = -1500$ mV, $v = 50$ mV s^{-1} , elektrolyt – BRB (pH 2 – 13)

Dalším parametrem, jenž může pomoci při specifikaci probíhající elektrodové reakce, resp., při určení řídicího procesu, je rychlost polarizace (v). Na obrázku 3 je uveden příklad DC voltamogramů $4,0 \times 10^{-5}$ M terbutrynu naměřených na BDDE v závislosti na v (25 – 500 mV s^{-1}). Z obrázku je zřejmé, že I_p rostla s rostoucí rychlostí polarizace, ale tento nárůst nebyl lineární. Naopak lineární průběh vykazovala závislost I_p na $v^{1/2}$, což svědčí o difuzi řízené elektrodové reakci. Stejně tomu bylo u všech analytů při měření na BDDE, což odpovídá charakteru elektrodového materiálu, tedy minimální adsorpci látek na BDD povrchu. Podle předpokladů tedy nebylo možné zvýšit citlivost stanovení ani snížit hodnoty LOD (LOQ) těchto látek nahromaděním analytu adsorpcí na povrchu BDDE. Při studiu vlivu v na voltametrické chování pesticidů na AgSAE byly v některých případech získány lineární závislosti I_p na v , a to zejména pro m-AgSAE, což by svědčilo o adsorpci řízené elektrodové reakci nebo alespoň o významném vlivu adsorpcce na průběh sledované reakce. Následně se ale ukázalo, že ani v případě amalgámových elektrod nelze využít adsorpci k významnému zakoncentrování analytu na povrchu elektrody a zařazení akumulárního kroku tak nevede k dosažení výrazně nižších hodnot LOD.



Obrázek 3: DC voltamogramy $4,0 \times 10^{-5} M$ terbutrynu naměřené na BDDE v závislosti na v (A) a závislosti I_p na $v^{1/2}$ (B); $E_{poč} = +900 \text{ mV}$, $E_{kon} = +2400 \text{ mV}$, $v = 25 - 500 \text{ mV s}^{-1}$, elektrolyt – BRB (pH 2)

Pro vývoj voltametrické metody stanovení konkrétních látek je zásadní volba vhodné techniky. Mezi nejcitlivější patří diferenční pulzní (DPV) a square wave (SWV) voltametrie. Na obrázku 4 je uveden příklad voltametrických křivek pro herbicid linuron ($5,0 \times 10^{-6} - 2,5 \times 10^{-5} M$) naměřených na BDDE pomocí DPV i SWV. Z obrázku je zřejmé, že vyšší proudové signály byly naměřeny s využitím DPV. Z vložených závislostí I_p na c_{LIN} je evidentní, že hodnota směrnice (tj. citlivost) je rovněž vyšší pro tuto metodu. Proto byly pro stanovení linuronu optimalizovány parametry DPV stejně jako pro většinu pesticidů, které byly předmětem studia. Pouze v případě metamitronu se ukázala vhodnější SWV při práci s BDDE a DCV při měření na p-AgSAE. Další experimenty byly zaměřeny na optimalizaci parametrů DPV, resp., SWV pro stanovení jednotlivých analytů.

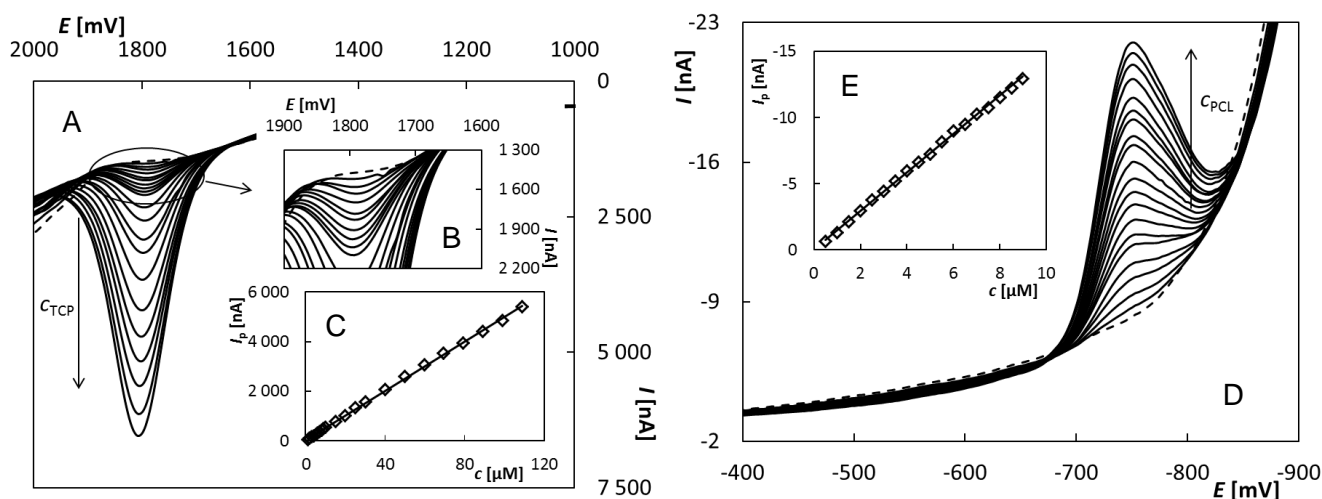


Obrázek 4: Voltamogramy linuronu naměřené na BDDE metodou DPV a SWV (A) a závislosti I_p na c_{LIN} (B); elektrolyt – BRB (pH 2), $c_{LIN} = 5,0 \times 10^{-6} - 2,5 \times 10^{-5} M$. DPV: $E_{poč} = +400 \text{ mV}$, $E_{kon} = +1600 \text{ mV}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, výška pulzu $+70 \text{ mV}$, šířka pulzu 40 ms , SWV: $E_{poč} = +400 \text{ mV}$, $E_{kon} = +1600 \text{ mV}$, $A = 70 \text{ mV}$, $f = 25 \text{ Hz}$

Pro DPV byly testovány následující parametry - rychlost polarizace, výška a šířka pulzu. U SWV se jednalo o potenciálový krok, amplitudu a frekvenci. Vzhledem k tomu, že měření probíhala na pevných pracovních elektrodách, byla poté testována opakovatelnost měření při nastavených optimálních podmínkách a bylo zjištěno, že v případě amalgámových elektrod je třeba zařazení elektrochemického regeneračního kroku mezi jednotlivá měření, aby byl eliminován vliv pasivace elektrodového povrchu na naměřené výsledky. Konkrétní podmínky regenerace byly různé pro jednotlivé analyzované látky. Po vložení vhodného potenciálového regeneračního kroku bylo proměřeno vždy 11 opakovaných křivek při stejné koncentraci látek v roztoku, byla vyhodnocena výška signálů a vypočtena hodnota $RSD_{M(11)}$ (tabulka 1). Z výsledků vyplývá, že měření byla velice dobře opakovatelná. V případě BDDE nebylo nutné elektrodový povrch mezi jednotlivými měřeními regenerovat vzhledem k minimální adsorpci na povrch a hodnoty dosažených $RSD_{M(11)}$ byly ve všech případech $< 3 \%$. Poté byly znova testovány možnosti nakoncentrování analytů na povrchu elektrody, ale jak již bylo uvedeno výše, nedocházelo k významné adsorpci a zařazení rozpouštěcí voltametrie tak nevedlo ke snížení hodnot LOD.

Na obrázku 5 jsou uvedeny příklady koncentračních závislostí pro herbicidy triclopyr ($1,0 \times 10^{-6} - 1,1 \times 10^{-4} \text{ M}$) a picloram ($5,0 \times 10^{-7} - 9,0 \times 10^{-5} \text{ M}$) naměřené na BDDE a m-AgSAE při nastavených optimálních parametrech DPV. Obdobné závislosti byly proměřeny pro všechny studované herbicidy a insekticidy a byly z nich vypočteny základní statistické parametry. V tabulce 1 jsou shrnuty hodnoty LOD a využitelné koncentrační rozsahy (LDR) pro jednotlivé vyvinuté metody a analyty. Navržené metody byly nejdříve verifikovány při analýze modelových roztoků o známé koncentraci jednotlivých látek. Vždy byly připraveny roztoky o dvou různých koncentracích a analyzovány metodou standardního přídatku. Stanovení bylo zopakováno $5 \times$ a byly vypočteny průměrné koncentrace s příslušnými intervaly spolehlivosti na hladině významnosti 0,05 a $RSD_{S(5)}$. Všechny stanovené koncentrace byly správné (tzn. připravená koncentrace roztoku ležela v intervalu spolehlivosti stanovené průměrné koncentrace látky) a stanovení byla velmi dobře opakovatelná ($RSD_{S(5)} < 5 \%$, tabulka 1).

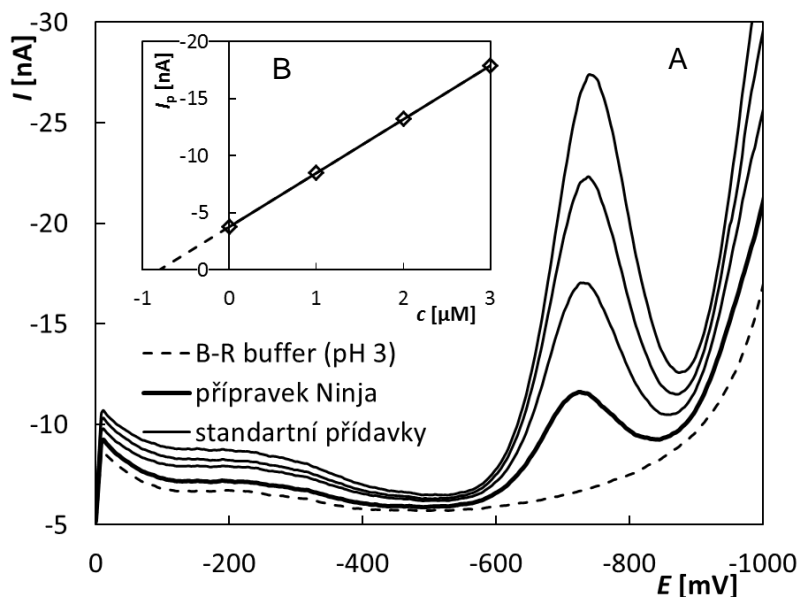
Na závěr byly vypracovány interferenční studie, které potvrdily, že voltametrické stanovení pesticidů je do značné míry i selektivní a může tedy být úspěšně využíváno v praxi při analýze reálných vzorků. V rámci této studie byly navržené metody aplikovány při analýze komerčně dostupných pesticidních přípravků (obrázek 6), kde vzhledem ke složení těchto vzorků nebyly zaznamenány žádné negativní vlivy případných interferujících látek. Stanovené obsahy účinných látek v přípravcích odpovídaly hodnotám deklarovaným výrobcem. Velmi dobré výsledky byly dosaženy i při analýze přírodních vod, které byly obohaceny o pesticidy na známou koncentraci, jež byla poté stanovována. Výsledky byly opět správné a velmi dobře opakovatelné.



Obrázek 5: DP voltamogramy triclopyru naměřené na BDDE v závislosti na c_{TCP} (A), detail křivek pro nízké koncentrace (B) a závislost I_p na c_{TCP} (C); $E_{poč} = +1000 \text{ mV}$, $E_{kon} = +2200 \text{ mV}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, výška pulzu $+75 \text{ mV}$, šířka pulzu 25 ms , elektrolyt – BRB (pH 2), $c_{TCP} = 1,0 \times 10^{-6} - 1,1 \times 10^{-4} \text{ M}$. DP voltamogramy picloramu naměřené na m-AgSAE v závislosti na c_{PCL} (D) a závislost I_p na c_{PCL} (E); $E_{poč} = -300 \text{ mV}$, $E_{kon} = -900 \text{ mV}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, výška pulzu -50 mV , šířka pulzu 50 ms , elektrolyt – $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $c_{PCL} = 5,0 \times 10^{-7} - 9,0 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Tabulka 1: Základní parametry metod navržených pro stanovení vybraných pesticidních látek s využitím voltametrické analýzy²⁸⁻³⁸.

Látka	Red/Ox	Elektroda	Metoda	Elektrolyt	LOD [M]	LDR [M]	RSD _{M(11)} [% (M)]	RSD _{S(5)} [%]	Vzorek	Cit.
imidacloprid (insekticid)	red	m-AgSAE	DPV	BRB (pH 10)	$3,6 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-7} - 2,0 \times 10^{-5}$	0,9 ($2,5 \times 10^{-6}$)	< 3,1	říční voda přípravek	28
linuron (herbicid)	ox	BDDE	DPV	BRB (pH 2)	$1,4 \times 10^{-7}$	$5,0 \times 10^{-7} - 1,2 \times 10^{-4}$	0,8 ($1,0 \times 10^{-5}$)	< 2,0	říční voda	29
metamitron (herbicid)	red	p-AgSAE	DCV	0,05M H ₂ SO ₄	$1,0 \times 10^{-7}$	$5,0 \times 10^{-7} - 1,1 \times 10^{-4}$	1,9 ($5,0 \times 10^{-6}$)	< 3,5	říční voda přípravek	30
	red	m-AgSAE	DPV	BRB (pH 2)	$3,6 \times 10^{-8}$	$5,0 \times 10^{-8} - 2,0 \times 10^{-5}$	1,4 ($1,0 \times 10^{-7}$)	< 3,1	říční voda přípravek	30
	ox	BDDE	SWV	BRB (pH 2)	$9,8 \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^{-6} - 2,0 \times 10^{-4}$	0,7 ($5,0 \times 10^{-6}$)	< 3,5	říční voda přípravek	30
methiocarb (insekticid)	ox	BDDE	DPV	0,1M H ₂ SO ₄ 10% MetOH	$6,7 \times 10^{-7}$	$4,4 \times 10^{-6} - 2,4 \times 10^{-4}$	---	---	přípravek	31
metribuzin (herbicid)	red	p-AgSAE	DPV	BRB (pH 2)	$7,5 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-7} - 9,0 \times 10^{-6}$	2,1 ($7,5 \times 10^{-7}$)	< 3,8	říční voda přípravek	32
	red	m-AgSAE	DPV	BRB (pH 3)	$6,0 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-7} - 1,3 \times 10^{-5}$	4,1 ($7,5 \times 10^{-7}$)	< 1,6	říční voda přípravek	32
picloram (herbicid)	red	m-AgSAE	DPV	0,1M H ₂ SO ₄	$8,8 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-7} - 8,0 \times 10^{-5}$	1,6 ($5,0 \times 10^{-6}$)	< 3,8	říční voda	33
	ox	BDDE	DPV	1M H ₂ SO ₄	$7,0 \times 10^{-8}$	$5,0 \times 10^{-7} - 4,8 \times 10^{-5}$	2,6 ($1,0 \times 10^{-5}$)	< 4,5	říční voda	34
pymetrozin (insekticid)	red	m-AgSAE	DPV	BRB (pH 3)	$5,4 \times 10^{-8}$	$2,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-4}$	0,68 ($1,0 \times 10^{-5}$)	< 2,3	říční voda	35
terbutryn (herbicid)	red	p-AgSAE	DPV	BRB (pH 2)	$4,3 \times 10^{-9}$	$2,0 \times 10^{-8} - 5,0 \times 10^{-5}$	0,2 ($1,0 \times 10^{-5}$)	< 2,3	pitná voda	36
	red	m-AgSAE	DPV	BRB (pH 2)	$2,9 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-5}$	0,2 ($1,0 \times 10^{-5}$)	< 2,9	říční voda pitná voda	36
	ox	BDDE	DPV	BRB (pH 2)	$1,8 \times 10^{-7}$	$5,0 \times 10^{-7} - 5,0 \times 10^{-5}$	0,1 ($1,0 \times 10^{-5}$)	< 1,3	říční voda pitná voda	36
triasulfuron (herbicid)	red	m-AgSAE	DPV	BRB (pH 3)	$6,4 \times 10^{-8}$	$8,0 \times 10^{-8} - 5,0 \times 10^{-5}$	0,5 ($1,0 \times 10^{-6}$)	< 3,5	říční voda přípravek	37
triclopyr (herbicid)	ox	BDDE	DPV	BRB (pH 2)	$8,2 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-6} - 1,1 \times 10^{-4}$	0,98 ($5,0 \times 10^{-5}$)	< 2,0	říční voda přípravek	38



Obrázek 6: DP voltamogramy stanovení pymetrozinu v pesticidním přípravku „Ninja“ s využitím m -AgSAE (A) a grafické vyhodnocení metody standardního přidavku (B); $E_{\text{poč}} = 0 \text{ mV}$, $E_{\text{kon}} = -1100 \text{ mV}$, $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$, výška pulzu -60 mV , šířka pulzu 20 ms , elektrolyt BRB (pH 3), standardní přidavky – $10 \mu\text{l}$ standardního roztoku o koncentraci $1 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Závěry

V rámci předložené práce bylo studováno voltametrické chování vybraných pesticidních látek a byly navrženy metody jejich stanovení. Ukázalo se, že celá řada herbicidů i insekticidů jsou látky elektrochemicky aktivní a mohou být redukovány nebo oxidovány. Pro sledování redukčních reakcí byly použity amalgámové elektrody jako netoxická alternativa k elektrodám rtuťovým a oxidační signály byly měřeny pomocí BDDE. Kyselé prostředí se jeví jako optimální pro stanovení všech studovaných látek s výjimkou imidaclopridu, který sice poskytoval nejvyšší signály v BRB o pH 10, ale rovněž v kyselém prostředí byl zaznamenán významný redukční pík využitelný k analytickým účelům. DPV po optimalizaci parametrů umožnila dosažení velmi nízkých hodnot LOD a širokých LDR pro stanovení pesticidů a byla rovněž úspěšně využita při analýze vzorků pesticidních přípravků a říčních vod.

Poděkování

Poděkování za finanční podporu patří Univerzitě Pardubice (projekt č. SD373001/82/30350(2016)).

Literatura

1. Greer F., Ignoffo C. M., Anderson R. F.: Chem. Technol. 1971, 342.
2. Cremlý R.: *Pesticidy*. SNTL, Praha 1985.
3. Nikonorow M.: *Pesticidy a toxicita prostředí*. Příroda, Bratislava 1983.
4. Masia A., Suarez-Varela M. M., Llopis-Gonzalez A., Pico Y.: Anal. Chim. Acta 936, 40 (2016).
5. Soler C., Manes J., Pico Y.: Crit. Rev. Anal. Chem. 38, 93 (2008).
6. Berrada H., Font G., Molto J. C.: Crit. Rev. Anal. Chem. 33, 19 (2003).
7. Xu M. L., Liu J. B., Lu J.: Appl. Spectrosc. Rev. 49, 97 (2014).
8. Caldas S. S., Goncalves F. F., Primel E. G., Prestes O. D., Martins M. L., Zanella R.: Quim. Nova 34, 1604 (2011).

9. Gajdar J., Horakova E., Barek J., Fisher J., Vyskocil V.: *Electroanal.* 28, 2659 (2016).
10. Nařízení evropského parlamentu a rady (ES) č. 1907/2006, o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek, o zřízení Evropské agentury pro chemické látky, o změně směrnice 1999/45/ES a o zrušení nařízení Rady (EHS) č. 793/93, nařízení Komise (ES) č. 1488/94, směrnice Rady 76/769/EHS a směrnic Komise 91/155/EHS, 93/67/EHS, 93/105/ES a 2000/21/ES. Prosinec 2006.
11. Nařízení komise EU č. 847/2012, kterým se mění příloha XVII nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek (REACH), pokud jde o rtuť. Září 2012.
12. Novotný L., Yosypchuk B.: *Chem. Listy* 94, 1118 (2000).
13. Yosypchuk B., Barek J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 39, 189 (2009).
14. Fadrná R.: *Anal. Lett.* 37, 3255 (2004).
15. Yosypchuk B., Novotný L.: *Electroanal.* 14, 1138 (2002).
16. Danhel A., Barek J.: *Curr. Org. Chem.* 15, 2957 (2011).
17. Barek J., Pecková K., Vyskočil V.: *Curr. Anal. Chem.* 4, 242 (2008).
18. Fadrná R., Cahová-Kuchaříková K., Havran L., Yosypchuk B., Fojta M.: *Electroanal.* 17, 452 (2005).
19. Šelešovská-Fadrná R., Fojta M., Navrátil T., Chýlková J.: *Anal. Chim. Acta* 582, 344 (2007).
20. Swain G. M., Ramesham R.: *Anal. Chem.* 65, 345 (1993).
21. Pecková K., Musilová J., Barek J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 39, 148 (2009).
22. Xu J., Granger M. C., Chen Q., Strojek J. W., Lister T. E., Swain G. M.: *Anal. Chem.* 69, 591A (1997).
23. Swain G. M., Anderson A. B., Angus J. C.: *MRS Bulletin* 23, 56 (1998).
24. Barek J., Jandova K., Peckova K., Zima J.: *Talanta* 74, 421 (2007).
25. Švorc L., Sochr J., Svítková J., Rievaj M., Bustin D.: *Electrochim. Acta* 87, 503 (2013).
26. Novotný L.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 362, 184 (1998).
27. Meloun M., Mílitky J., Forina M.: *Chemometrics for Analytical Chemistry*. Ellis Horwood, Chichester 1992.
28. Štěpánková M., Šelešovská R., Janíková-Bandžuchová L., Chýlková J.: *Chem. Listy* 109, 527 (2015).
29. Šelešovská R., Štěpánková M., Janíková L., Nováková K., Vojs M., Marton M., Behúl M.: *Monatsh. Chem.* 147, 1353 (2016).
30. Šelešovská R., Janíková L., Chýlková J.: *Monatsh. Chem.* 146, 795 (2015).
31. Chýlková J., Tomášková M., Švancara I., Janíková L., Šelešovská R.: *Anal. Met.* 7, 4671 (2015).
32. Janíková L., Šelešovská R., Rogozinská M., Tomášková M., Chýlková J.: *Monatsh. Chem.* 147, 219 (2016).
33. Janíková-Bandžuchová L., Šelešovská R., Chýlková J., Nesnídalová V.: *Anal. Lett.* 49, 19 (2016).
34. Bandžuchová L., Švorc L., Sochr J., Svítková J., Chýlková J.: *Electrochim. Acta* 111, 242 (2013).
35. Šelešovská R., Janíková-Bandžuchová L., Kadubcová M., Štěpánková M.: *Anal. Lett.* 49, 4 (2016).
36. Šelešovská R., Janíková L., Pithardtová K., Chýlková J., Tomášková M.: *Monatsh. Chem.* 147, 207 (2016).
37. Janíková L., Šelešovská R., Navrátil T., Chýlková J.: *Electrochim. Acta* 113, 1 (2013).
38. Janíková-Bandžuchová L., Šelešovská R., Schwarzová-Pecková K., Chýlková J.: *Electrochim. Acta* 154, 421 (2015).

Monitoring of pesticides in water using voltammetric methods

Renáta ŠELEŠOVSKÁ, Lenka JANÍKOVÁ, Jaromíra CHÝLKOVÁ

Institute of Environmental and Chemical Engineering, Faculty of Chemical Technology,
University of Pardubice, Studentska 573, 532 10 Pardubice. Czech Republic,
e-mail: renata.selesovska@upce.cz

Summary

Pesticides are commonly applied as useful agricultural substances. On the other hand, several negative impacts on the aquatic environment and organisms, flora, fauna, and humans were observed. Considering their biological activity, sensitive analytical tools suitable for their detection directly in the components of the environment are required. Due to the fact that large number of pesticides could be found as electrochemically active compounds, electrochemistry, specifically voltammetry could be employed for their monitoring. The target of the present paper is to summarize our proposed voltammetric methods utilizing silver solid amalgam electrode and boron-doped diamond electrode, respectively, as a sensitive tools for various pesticide determination based on the recording of their reduction or oxidation responses. Specific voltammetric methods were developed and the conditions of the determinations were optimized for analysis of herbicides metamitron, metribuzin, picloram, terbutryn, triasulfuron, and triclopyr and insecticides imidacloprid, methiocarb, and pymetrozine.

Keywords: Pesticides, monitoring, voltammetry, silver solid amalgam electrode, boron-doped diamond electrode.