

VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ INSEKTICIDU IMIDACLOPRIDU S VYUŽITÍM STŘÍBRNÉ PEVNÉ AMALGÁMOVÉ ELEKTRODY

MICHAELA ŠTĚPÁNKOVÁ, RENÁTA ŠELEŠOVSKÁ, LENKA JANÍKOVÁ-BANDŽUCHOVÁ a JAROMÍRA CHÝLKOVA

Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice
st26846@student.upce.cz

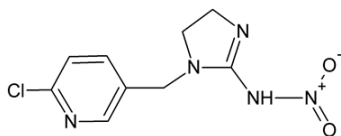
Došlo 29.10.14, přijato 18.11.14.

Klíčová slova: imidacloprid, voltametrie, stříbrná pevná amalgámová elektroda

Úvod

Imidacloprid (IMI, obr. 1, 1-(6-chloro-3-pyridylmethyl)-*N*-nitroimidazolidin-2-ylidenamin, CAS Number: 138261-41-3) je jedním z nejpoužívanějších insekticidů na světě. Jedná se o systematický insekticid chemicky podobný nikotinu. Řadí se mezi neonikotinoidy a poprvé byl registrován v USA v roce 1994. IMI se používá zejména pro regulaci sajícího hmyzu. Působí na nervový systém a narušuje přenos nervových impulzů u hmyzu^{1,2}. Je to látka, která je velmi perzistentní v půdě a ve vodě. Poločas rozpadu v půdě činí 3 roky a ve vodě asi 1 rok. IMI je považován Světovou zdravotnickou organizací za středně toxický. Symptomy po akutní expozici zahrnují sníženou aktivitu, třes, průjem, hubnutí a nedostatečnou koordinaci³. Výzkumem chronické toxicity byl zjištěn úbytek hmotnosti, poškození jater a snížení krevní srážlivosti². Dále byl zjištěn vliv IMI na reprodukci. Proto je potřebné mít k dispozici citlivé a spolehlivé metody stanovení jeho stopových množství v různých složkách životního prostředí.

Z analytických metod je pro stanovení IMI nejčastěji využívána kapalinová chromatografie ve spojení s různými typy detektorů^{4,5}. Méně využívanou metodou je plynová chromatografie, a to nejčastěji ve spojení s hmotnostním spektrometrem⁶. Uvedené metody jsou dostatečně citlivé a obvykle i selektivní, ale současně instrumentálně nároč-



Obr. 1. Strukturální vzorec imidaclopridu²

né, nákladné a často vyžadují složitou přípravu vzorku k analýze. Vhodnou alternativou jsou elektrochemické metody, které jsou široce využívány vzhledem k jejich rychlosti, jednoduchosti, nižší finanční náročnosti a dobré citlivosti. Přítomnost nitroskupiny v molekule IMI a její snadná redukovatelnost umožňují stanovení insekticidu pomocí voltametrických metod. V literatuře byly popsány metody využívající různé techniky v kombinaci s různými pracovními elektrodami, např. kapající rtuťovou elektrodou (DME)⁷, visící rtuťovou kapkovou elektrodou (HMDE)⁸, elektrodou ze skelného uhlíku (GCE)⁹, bismutovou filmovou (BiFE)¹⁰ nebo bismutem modifikovanou uhlíkovou pastovou elektrodou (Bi-TCP-CPE)¹¹.

Rtuť je zřejmě doposud nevhodnějším elektrodovým materiálem pro voltametrické stanovení založené na redukcí látek. Práce se rtuťí je však z důvodu její toxicity omezena legislativou Evropské unie¹², a proto je rtuť nahrazována jinými materiály. Mezi nimi vynikají amalgámové elektrody, jejichž dva typy byly představeny v roce 2000 a které se liší postupem přípravy. Jedná se o pevnou amalgámovou elektrodu (MeSAE – solid amalgam electrode, Me – kov tvořící amalgám)¹³ a dentální amalgámovou elektrodu (DAE – dental amalgam electrode)¹⁴. V této práci je používána varianta MeSAE, které je věnován i následující text. Amalgámové elektrody jsou netoxické, mají dobrou mechanickou stabilitu a potenciálové okno srovnatelné s HMDE. Mohou být připraveny amalgámy různých kovů, ale nejčastěji se využívá stříbrná pevná amalgámová elektroda (AgSAE), jejíž elektrochemické vlastnosti jsou nejbližší rtuťovým elektrodám¹⁵. Amalgámové elektrody byly v minulosti úspěšně využity při stanovení řady látek anorganických^{16–18} i organických^{19–24}. Rovněž v oblasti analýzy pesticidů již byly publikovány práce využívající CuSAE pro stanovení thiramu, tebuconazolu a atrazinu^{25–27} nebo AgSAE pro stanovení bifenoxu a triasulfuronu^{28–30}.

Cílem této práce bylo studium voltametrického chování insekticidu IMI na rtuťovém meniskem modifikované (m-) AgSAE. Na základě těchto studií byla navržena metoda stanovení IMI v modelových roztocích, která byla následně aplikována při analýze praktických vzorků. Všechny získané výsledky byly porovnávány s měřeními realizovanými s využitím HMDE.

Experimentální část

Reagencie

Zásobní roztok IMI ($2 \cdot 10^{-4}$ mol l^{-1}) byl připraven rozpuštěním přesně odváženého množství látky (Sigma-Aldrich, Česká republika, čistota 99,5 %) v destilované vodě pomocí ultrazvuku. Základním elektrolytem byl Brittonův-Robinsonův (B-R) pufr (pH 2–12) připravovaný smísením alkalické složky tvořené 0,2 mol l^{-1} NaOH (Lachema, Česká republika) a kyselých složek tvořené 0,4 mol l^{-1} H_3PO_4 , H_3BO_3 a CH_3COOH (všechny Sigma-Aldrich, Česká republika) a dále roztok HCl o koncentraci 0,1 mol l^{-1} (Penta, Česká republika). Roztok KCl (Penta,

Česká republika) o koncentraci 2 mol l^{-1} byl připraven rozpuštěním látky v destilované vodě. Zásobní roztoky jednotlivých pesticidů pro interferenční studii (linuron, metamitron, clopyralid, terbutryn, prometryn, triasulfuron, triclopyr, chlorpyrifos, pymetrozin, atrazin, glyfosát) byly připraveny rozpuštěním v acetonitrilu, methanolu, ethanolu (Penta, Česká republika) nebo destilované vodě v závislosti na jejich rozpustnosti. Všechny pesticidy pocházely od firmy Sigma-Aldrich, Česká republika. Roztoky kovů byly připraveny rozpuštěním jejich solí $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ a $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (vše Lachema, Česká republika) v destilované vodě. Zásobní roztok Ti^+ o koncentraci $4,89 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ pocházel od firmy Analytika Co., Česká republika. Roztok chelatonu (Sigma-Aldrich, Česká republika) o koncentraci $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ byl připraven rozpuštěním látky v destilované vodě. Jako praktický vzorek byl analyzován přípravek TRAP KILL (Kollant S.P.A., Itálie), který obsahoval podle výrobce 0,5 g IMI ve 100 g přípravku.

Aparatura

Voltametrická měření byla prováděna pomocí Eco-Tribo Polarografu (Polaro-Sensors, Česká republika) se softwarem POLAR.PRO pro Windows XP, verze 5.1. Byla použita m-AgSAE nebo HMDE (obě Eco-Trend Plus, Česká republika) jako pracovní, Ag|AgCl (nasycený KCl) jako referentní a Pt drátek jako pomocná elektroda (obě Monokrystaly, Česká republika). Kyslík byl z roztoků odstraňován probubláváním dusíkem (třída čistoty 4.0; Linde, Česká republika). Hodnoty pH byly měřeny pH-metrem Hanna 221 (Hanna Instruments, USA) s kombinovanou skleněnou pH elektrodou FB68788. Dále byly používány analytické váhy (Denver Instrument, New York, USA) a ultrazvuková lázeň Bandelin SONOREX (Schalltec GmbH, Německo). Pro dávkování roztoků byly použity automatické mikropipety Biohit (Biohit PLC, Helsinky, Finsko).

Pracovní postupy

Voltametrická měření

Cyklická voltametrie (CV) a stacionární voltametrie (DCV) byly použity pro studium voltametrického chování IMI na HMDE a m-AgSAE. Byly zaznamenány závislosti získaných signálů na pH a na rychlosti polarizace. Pro stanovení IMI byla použita metoda diferenční pulzní voltametrie (DPV) a byly optimalizovány její parametry jako počáteční potenciál, výška a šířka pulzu a rychlost polarizace. Výšky píků byly vyhodnocovány od základní linie tvořené přímkou spojující minima před a za píkem.

Všechny grafy a parametry přímkou byly získány pomocí MS Excel 2007 (Microsoft, USA). Statistické parametry, jako detekční limit a limit kvantifikace, byly vypočítány z naměřených koncentračních závislostí jako $3\times$, resp. $10\times$ směrodatná odchylka úseku podělená směrnici. Intervaly spolehlivosti byly získány v programu OriginPro – verze 9 (OriginLab, USA).

Příprava m-AgSAE

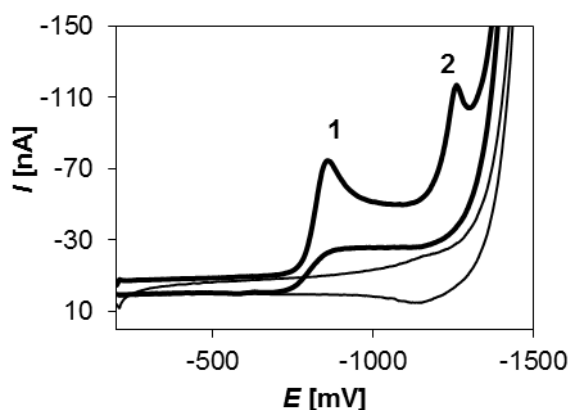
AgSAE byla obroušena smirkovým papírem a vyleštěna na alumině pomocí leštící sady (Elektrochemické detektory, Česká republika). Takto byla připravena leštěná varianta (p-AgSAE). Meniskus m-AgSAE byl vytvořen ponořením p-AgSAE do rtuti na 15 s a za současného třepání nádobkou se rtutí. Meniskus byl přibližně jednou za 2 týdny obnovován opětovným ponořením do rtuti. Před zahájením měření nebo po přestávce delší než 1 hodina, byla provedena aktivace povrchu elektrody v roztoku KCl ($0,2 \text{ mol l}^{-1}$) při potenciálu -2200 mV (vs. Ag|AgCl|KCl nas.) po dobu 300 s v míchaném roztoku. Regenerace povrchu probíhala přímo v základním elektrolytu nebo analyzovaném roztoku tak, že bylo zařazeno 30 čistících cyklů mezi potenciály $E_{\text{reg1}} 0$ a $E_{\text{reg2}} -1500 \text{ mV}$, doba zdržení u každého potenciálu byla nastavena na $t_{\text{reg1,2}} 0,3 \text{ s}$.

Analýza praktických vzorků

Roztok insekticidního přípravku TRAP KILL byl připraven rozpuštěním navážky 0,5 g v 50 ml destilované vody v ultrazvukové lázni a zfiltrováním. $50 \mu\text{l}$ tohoto roztoku o koncentraci IMI přibližně $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ (vypočteno na základě výrobcem deklarovaného množství účinné látky) bylo dávkováno do nádoby s 10 ml základního elektrolytu. Vzorky říční vody z Labe (Rosice nad Labem, Česká republika) a Podolky (Barchov, Česká republika) byly obohaceny přidávkou standardního roztoku IMI na koncentraci $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$. 5 ml upraveného vzorku říční vody bylo přidáno do nádoby s 5 ml základního elektrolytu. Pro stanovení byla použita metoda standardního přidavku.

Výsledky a diskuse

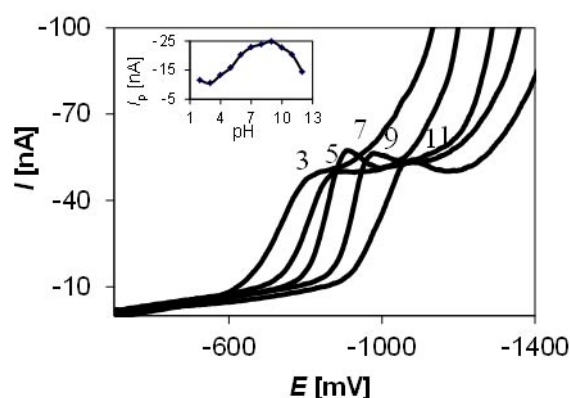
Pro první experimenty byly převzaty podmínky z práce⁸ a byly změřeny cyklické voltamogramy IMI pro obě testované pracovní elektrody. Jako základní elektrolyt byl použit B-R pufr o pH 7,2. Měření probíhalo při koncentraci IMI $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ (m-AgSAE) a $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ (HMDE). Bylo ověřeno, že IMI poskytuje dva redukční píky. První pík (1) při potenciálu (E_p) -820 mV (m-AgSAE) a -710 mV (HMDE) podle cit.⁷ odpovídá redukci IMI na příslušný hydroxylamin. Druhý pík (2) byl pozorován při E_p -1260 mV (m-AgSAE) a -1138 mV (HMDE) a odpovídá redukci na amino derivát⁷. Oba píky získané na m-AgSAE jsou mírně posunuty k negativnějším potenciálům v porovnání se signály získanými na HMDE, což je pravděpodobně způsobeno snazším průběhem redukce na rtuťové elektrodě. Cyklický voltamogram získaný na m-AgSAE je uveden na obr. 2. Na anodické křivce nebyl pozorován žádný pík a jedná se tedy o ireverzibilní elektrodové reakce.



Obr. 2. Cyklický voltamogram imidaclopridu zaznamenaný na m-AgSAE; metoda – CV, parametry: $E_{in} = -200$ mV, $E_{fin} = -1500$ mV, $v = 50$ mV s⁻¹, elektrolyt – B-R pufr (pH 7,2), $c_{IMI} = 2,3 \cdot 10^{-5}$ mol l⁻¹, — elektrolyt, — přídavek IMI

Voltametrické chování IMI v závislosti na pH a rychlosti polarizace

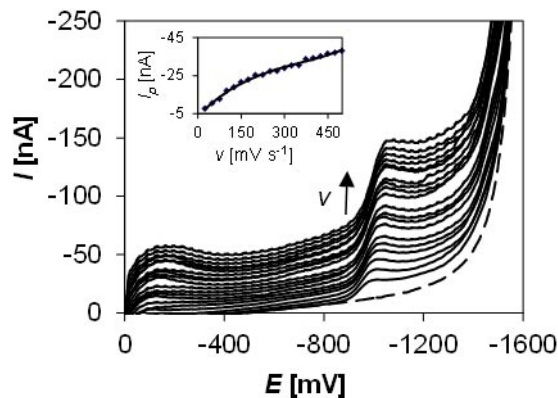
Následně bylo studováno voltametrické chování IMI v závislosti na pH základního elektrolytu s využitím DC voltametrie. Základním elektrolytem byly roztoky B-R pufru v rozsahu pH 2–12 a roztok HCl o koncentraci 0,1 mol l⁻¹. Vlna (1) byla vyšší, lépe vyvinutá a její tvar nebyl negativně ovlivněn vylučováním vodíku. Proto byla pozornost zaměřena na tuto proudovou odezvu. Měření probíhala při koncentraci IMI 1·10⁻⁵ mol l⁻¹ (m-AgSAE) a 4·10⁻⁶ mol l⁻¹ (HMDE). Voltametrické křivky získané na m-AgSAE jsou uvedeny na obr. 3. Při koncentraci



Obr. 3. DC voltamogramy imidaclopridu v závislosti na pH zaznamenané na m-AgSAE; metoda – DCV, parametry: $E_{in} = 0$ mV, $E_{fin} = -1600$ mV, $v = 50$ mV s⁻¹, elektrolyt – B-R pufr (pH 3, 5, 7, 9 a 11), $c_{IMI} = 1 \cdot 10^{-5}$ mol l⁻¹; vložena závislost výšky píku na pH (2–12)

1·10⁻⁵ mol l⁻¹ byl pozorován pouze první redukční signál. Druhý byl pravděpodobně překryt vylučováním vodíku. V kyselé oblasti byla vlna široká a špatně vyhodnotitelná. Od pH 3 docházelo k postupnému nárůstu její výšky (I_p) a k jejímu zúžení. Tento trend pokračoval až do hodnoty pH 9, kde proudová odezva dosáhla maxima, jak je vidět ze závislosti I_p na pH na obr. 3. S dalším zvyšováním pH docházelo k snižování signálu. V závislosti na pH docházelo rovněž k posunu polohy vlny směrem k negativnějším potenciálům. V silně alkalickém prostředí (pH 12) se pak sledovaná vlna štěpila na dvě. Jako základní elektrolyt byl pro další měření na m-AgSAE vybrán B-R pufr o pH 9, protože v tomto prostředí dosahovala výška vlny svého maxima. Stejná studie byla provedena i pro HMDE. V silně kyselém prostředí byla vlna poměrně vysoká a dobře vyvinutá. S rostoucí hodnotou pH docházelo k snižování a rozšiřování vlny až do pH 5. Od pH 6 byl opět pozorován nárůst signálu a současně docházelo k významnému zúžení vlny až do hodnoty pH 9. S dále rostoucím pH I_p opět klesal. V silně alkalickém prostředí byly také pozorovány dvě vlny. Vlna (2) byla měřitelná v širokém rozsahu pH 1–10. S rostoucím pH docházelo k posunu vln k negativnějším potenciálům. Stejně jako pro m-AgSAE byla vybrána hodnota pH 9.

Dalším studovaným parametrem byla rychlost polarizace (v). Měřeno bylo opět metodou DC voltametrie v prostředí B-R pufru o pH 9. Rychlost polarizace (v) byla měněna postupně od 25 do 500 mV s⁻¹ pro obě testované elektrolyty. Koncentrace IMI v roztoku byla 5·10⁻⁶ mol l⁻¹ (m-AgSAE) a 2·10⁻⁶ mol l⁻¹ (HMDE). Voltametrické křivky získané na m-AgSAE jsou uvedeny na obr. 4. I_p rostla s rostoucí v a vrchol vlny se posouval k negativnějším potenciálům. Z vložené závislosti vyplývá, že I_p nerostla lineárně s v a sledovaná reakce tedy není řízena adsorpcí. Závislost I_p na $v^{1/2}$ naopak vykazovala lineární průběh a je charakterizována rovnicí (1) ($P = 0,05$) s příslušným kore-



Obr. 4. DC voltamogramy imidaclopridu v závislosti na rychlosti polarizace zaznamenané na m-AgSAE; metoda – DCV, parametry: $E_{in} = 0$ mV, $E_{fin} = -1600$ mV, $v = 25$ –500 mV s⁻¹, elektrolyt – B-R pufr (pH 9), $c_{IMI} = 5 \cdot 10^{-6}$ mol l⁻¹; vložena závislost výšky píku na rychlosti polarizace

lačním koeficientem. V případě HMDE byly získány podobné výsledky a závislost I_p na $v^{1/2}$ je popsána rovnicí (2) ($P = 0,05$). Z lineárního průběhu těchto závislostí vyplývá, že první redukční krok IMI odpovídá difuzně řízené reakci.

$$I_p [\text{nA}] = (-1,764 \pm 0,034) \cdot (v [\text{mV s}^{-1}])^{1/2} + (1,19 \pm 0,54) ;$$

$$R^2 = 0,9932 \quad (1)$$

$$I_p [\text{nA}] = (-6,014 \pm 0,076) \cdot (v [\text{mV s}^{-1}])^{1/2} + (6,7 \pm 1,2) ;$$

$$R^2 = 0,9969 \quad (2)$$

Dále byly vyneseny logaritmické závislosti $\log(I_p)$ na $\log(v)$, které jsou popsány rovnicemi (3) ($P = 0,05$) pro m-AgSAE a (4) ($P = 0,5$) pro HMDE. Pro tento typ závislosti je rozhodující hodnota směrnice. Pokud se blíží 0,5, jedná se o difuzně řízenou reakci. Pokud se blíží hodnotě 1, jde o reakci řízenou adsorpcí. V případě sledované vlny IMI je směrnice 0,545 (m-AgSAE) a 0,559 (HMDE) a jedná se tedy o difuzně řízenou reakci bez významného vlivu adsorpce. Vzhledem k tomu lze předpokládat, že se IMI nebude adsorbovat na povrchu pracovní elektrody a tudíž nelze zvýšit citlivost stanovení zařazením akumulárního kroku, tedy adsorptivní rozpouštěcí voltametrie.

$$\log(I_p [\text{nA}]) = (0,545 \pm 0,011) \cdot \log(v [\text{mV s}^{-1}]) + (0,119 \pm 0,027) ;$$

$$R^2 = 0,9917 \quad (3)$$

$$\log(I_p [\text{nA}]) = (0,5592 \pm 0,0071) \cdot \log(v [\text{mV s}^{-1}]) + (0,602 \pm 0,017) ;$$

$$R^2 = 0,9967 \quad (4)$$

Stanovení IMI v modelových roztocích

Pro stanovení IMI v modelových roztocích byla nejdříve použita metoda DCV s využitím obou testovaných elektrod m-AgSAE i HMDE. Vypočtené limity detekce (LOD) a meze stanovitelnosti (LOQ) jsou uvedeny v tab. I. Vzhledem k tomu, že DPV je obecně citlivější

metodou než DCV, byly v dalším kroku optimalizovány její parametry pro stanovení IMI v modelových roztocích. Měření probíhala v prostředí B-R pufru o pH 10 (m-AgSAE), resp. 9 (HMDE). Bylo zjištěno, že při aplikaci DPV poskytoval IMI na m-AgSAE o něco vyšší proudovou odezvu v prostředí o pH 10. Optimalizace parametrů DPV byla realizována v roztoku IMI o koncentraci $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ (m-AgSAE) a $4 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ (HMDE). Pro m-AgSAE byly nejdříve navrženy vhodné podmínky regenerace povrchu. Do programu bylo zařazeno 30 čistících cyklů mezi potenciály $E_{\text{reg1}} 0$ a $E_{\text{reg2}} -1500 \text{ mV}$, doba zdržení u každého potenciálu byla $t_{\text{reg1,2}} 0,3 \text{ s}$. Regenerace probíhala automaticky přímo v analyzovaném roztoku před každým měřením. Správná volba podmínek regenerace byla ověřena opakovaným měřením IMI na obou elektrodách. Bylo změřeno 11 křivek pro koncentraci IMI $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ a ze získaných I_p byla vypočtena hodnota relativní směrodatné odchylky $\text{RSD}_M(11)$ 0,94 %. Ta svědčí o velmi dobré opakovatelnosti měření na m-AgSAE a tedy o správně zvolených parametrech regenerace. Výsledek je srovnatelný s $\text{RSD}_M(11)$ vypočtenou pro HMDE (0,11 %, $c_{\text{IMI}} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$), kde se regenerace povrchu provádí odklepnutím staré a vytvořením nové rtuťové kapky.

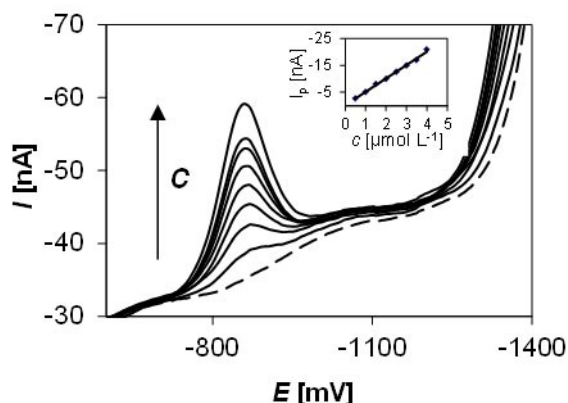
Prvním testovaným parametrem DPV byl počáteční potenciál (E_{in}). Při použití m-AgSAE se výška píku s měnícím se počátečním potenciálem výrazně neměnila. S využitím HMDE se výška píku neměnila v rozmezí potenciálů 0 až -100 mV a poté postupně klesala se snižující se hodnotou počátečního potenciálu. Jako optimální byla proto pro další měření na obou pracovních elektrodách vybrána hodnota $E_{\text{in}} -100 \text{ mV}$. Následně byl studován vliv výšky a šířky pulzu a v na výšku a tvar redukčního signálu IMI. Výška pulzu byla měněna od -10 do -150 mV , ostatní zkoumané parametry byly konstantní. Se snižující se výškou pulzu docházelo ke zvyšování proudové odezvy přibližně do -70 mV (m-AgSAE), resp. -50 mV (HMDE). Současně docházelo od těchto hodnot k rozšiřování a deformaci píku. Jako optimální byla zvolena výška pulzu -70 mV . Šířka pulzu byla měněna od 10 do 150 ms. U obou elektrod docházelo k postupnému snižování I_p s narůstající šířkou pulzu. Pro další měření byla vybrána hodnota šířky pulzu 20 ms pro obě elektrody. Vzhledem k tomu, že v softwaru použitého přístroje je zavedeno, že

Tabulka I

Statistické parametry navržených metod stanovení imidaclopridu v modelových roztocích

	Metoda	LOD ^a [mol l^{-1}]	LOQ ^a [mol l^{-1}]
m-AgSAE	DCV	$4,32 \cdot 10^{-7}$	$1,44 \cdot 10^{-6}$
	DPV	$3,62 \cdot 10^{-8}$	$1,21 \cdot 10^{-7}$
HMDE	DCV	$4,46 \cdot 10^{-8}$	$1,49 \cdot 10^{-7}$
	DPV	$2,64 \cdot 10^{-9}$	$8,79 \cdot 10^{-9}$

^a Statistické parametry LOD a LOQ byly vypočítány z naměřených koncentračních závislostí jako 3x, resp. 10x směrodatná odchylka úseku podělená směrnici



Obr. 5. Koncentrační závislost imidaclopridu zaznamenaná na m-AgSAE; Metoda – DPV, parametry: $E_{in} = -100$ mV, $E_{fin} = -1500$ mV, počet čistících cyklů 30, $E_{reg1} = 0$ mV, $E_{reg2} = -1500$ mV, $t_{reg1,2} = 0,3$ s, výška pulzu -70 mV, šířka pulzu 20 ms, $v = 60$ mV s⁻¹, elektrolyt – B-R pufr (pH 10), $c_{IMI} = 5 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-6}$ mol l⁻¹; vložena závislost výšky píku na koncentraci IMI v analyzovaném roztoku

20 ms se ustaluje signál a poté probíhá měření po nastavenou dobu šířky pulzu, skutečná hodnota parametru byla 40 ms. Posledním studovaným parametrem byla rychlost polarizace (v), která byla měněna po 10 mV s⁻¹ v rozmezí od 10 do 100 mV s⁻¹. Výška proudové odezvy s rostoucí v postupně vzrůstala u obou pracovních elektrod. S rostoucí rychlostí polarizace docházelo rovněž ke zlepšení tvaru měřeného signálu IMI. Pro další měření na obou testovaných elektrodách byla zvolena rychlost polarizace 60 mV s⁻¹.

Při navržených podmínkách byla proměřena řada koncentračních závislostí IMI v modelových roztocích metodou DPV na obou elektrodách. Z proměřených závislostí byl zjištěn lineární dynamický rozsah (LDR) pro tuto metodu $2,5 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-5}$ mol l⁻¹ (m-AgSAE) a $1 \cdot 10^{-8} - 5,2 \cdot 10^{-5}$ mol l⁻¹ (HMDE). Na obr. 5 je uveden příklad jedné z koncentračních závislostí naměřený na m-AgSAE

v rozsahu koncentrací $5 \cdot 10^{-7}$ až $4 \cdot 10^{-6}$ mol l⁻¹. Z vložené závislosti I_p na c je zřejmé, že I_p rostla se zvyšující se koncentrací IMI v roztoku lineárně. Tuto závislost lze charakterizovat rovnicí (5) ($P = 0,05$):

$$I_p [\text{nA}] = [(-5,00 \pm 0,14) \times 10^6] \cdot c [\text{mol L}^{-1}] ;$$

$$R^2 = 0,9949 \quad (5)$$

Z nejnižších proměřených koncentračních závislostí byly vypočteny hodnoty LOD a LOQ, které jsou uvedeny v tab. I. Na závěr byla ověřena přesnost a opakovatelnost stanovení IMI v modelových roztocích. Bylo provedeno 5 opakovaných stanovení pro tři různé koncentrace IMI v roztoku metodou standardního přídávku a byla vypočítána průměrná koncentrace a hodnota RSD opakovaného stanovení (RSD_s). Získané výsledky pro m-AgSAE i HMDE jsou shrnuty v tab. II. Z té vyplývá, že navržená metoda je dostatečně přesná. RSD_s pro žádnou z koncentrací a ani pro jednu elektrodu nepřekročila 3,05 %, což svědčí o velmi dobré opakovatelnosti stanovení.

V tab. III je uveden přehled dosud popsaných voltametričeských metod pro stanovení IMI v kombinaci s různými pracovními elektrodami a přehled publikovaných dosažených LOD v porovnání s hodnotami vypočtenými pro m-AgSAE a HMDE v této práci. Z výsledků vyplývá, že citlivost DPV v kombinaci s m-AgSAE je srovnatelná s výsledky uvedenými pro metody se rtuťovými elektrodami^{7,8}. V porovnání s ostatními použitými elektrodami^{9–11,31–34} umožňovala m-AgSAE dosažení výrazně nejnižšího LOD. Nejvyšší citlivost vykazovala DPV v kombinaci s HMDE rovněž prezentovaná v rámci této práce.

Interferenční studie

Vzhledem k očekávanému stanovení IMI v praktických vzorcích lze předpokládat přítomnost rušivých látek v matici vzorku. Proto byl s využitím m-AgSAE testován vliv vybraných látek na signál IMI. Interferenční studie byla zpracována při koncentraci IMI

Tabulka II

Výsledky opakovaných stanovení imidaclopridu v modelových roztocích s využitím m-AgSAE a HMDE ($P = 0,05$)

	c [mol l ⁻¹]	Stanoveno ^a [mol l ⁻¹]	RSD _s (5) [%]
m-AgSAE	$5,00 \cdot 10^{-7}$	$(5,040 \pm 0,068) \cdot 10^{-7}$	2,03
	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$(1,011 \pm 0,016) \cdot 10^{-6}$	2,33
	$2,50 \cdot 10^{-6}$	$(2,522 \pm 0,026) \cdot 10^{-6}$	1,55
HMDE	$5,00 \cdot 10^{-8}$	$(5,010 \pm 0,054) \cdot 10^{-8}$	1,62
	$2,00 \cdot 10^{-7}$	$(2,000 \pm 0,040) \cdot 10^{-7}$	3,05
	$5,00 \cdot 10^{-7}$	$(4,911 \pm 0,095) \cdot 10^{-7}$	2,88

^a Průměr z 5 opakovaných stanovení

Tabulka III

Porovnání citlivosti stanovení imidaclopridu s využitím jednotlivých voltametrických metod v kombinaci s různými pracovními elektrodami

Elektroda ^a	Metoda	Elektrolyt	LOD [mol l ⁻¹]	Lit.
DME	DPV	B-R pufr (pH 8)	1,20·10 ⁻⁸	7
HMDE	SWV	B-R pufr (pH 7,2)	1,60·10 ⁻⁸	8
GCE	CV	B-R pufr (pH 7)	3,01·10 ⁻⁵	9
GCE	CV	fosfátový pufr (pH 7,3)	2,20·10 ⁻⁷	31
GCE	DPV	fosfátový pufr (pH 7,3)	4,40·10 ⁻⁷	31
CPE	DPV	B-R pufr (pH 7)	2,03·10 ⁻⁶	32
CCE	DPV	fosfátový pufr (pH 7)	2,80·10 ⁻⁷	33
Bi-TCP-CPE	DPV	B-R pufr (pH 8)	6,65·10 ⁻⁶	11
BiFE	DPV	B-R pufr (pH 8)	3,44·10 ⁻⁶	10
Hg(Ag)FE	SWV	B-R pufr (pH 7)	1,06·10 ⁻⁶	34
HMDE	DCV	B-R pufr (pH 9)	4,46·10 ⁻⁸	tato práce
	DPV	B-R pufr (pH 9)	2,64·10 ⁻⁹	tato práce
m-AgSAE	DCV	B-R pufr (pH 9)	4,32·10 ⁻⁷	tato práce
	DPV	B-R pufr (pH 10)	3,62·10 ⁻⁸	tato práce

^a DME, kapající rtuťová elektroda; CPE, uhlíková pastová elektroda; CCE, uhlíková keramická elektroda; Hg(Ag)FE, stříbrná amalgámová filmová elektroda

v roztoku $2,5 \cdot 10^{-6}$ mol l⁻¹ metodou DPV. Vliv jednotlivých interferentů na redukční signál IMI byl studován ve třech koncentračních poměrech IMI:interferent, a to 1:0,1, 1:1 a 1:10. Látky, které ovlivnily výšku píku IMI o více než 5 %, byly považovány za významný interferent rušící stanovení IMI ve vzorku. Nejdříve byl sledován vliv kationtů kovů (Zn²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ a Ti⁺) na proudovou odezvu IMI. Většina sledovaných kovů neměla žádný vliv na stanovení IMI. Výjimku představoval Zn²⁺, jehož E_p je velmi blízký E_p (IMI). Jeho přítomnost se projevila již při koncentraci 10× nižší, než byla koncentrace IMI v roztoku. Při koncentracích vyšších již nebylo možné výšku píku IMI vyhodnotit vůbec. Rušivý vliv Zn²⁺ byl úspěšně eliminován přidávkou chelatonu 3. Dále byl testován vliv vybraných pesticidních látek (metamitron, chlorpyrifos, pymetrozin, linuron, triasulfuron, clopyralid, prometryn, glyfosát, terbutryn, atrazin a triclopyr) používaných na území ČR. Pouze metamitron způsobil nárůst proudové odezvy odpovídající IMI o 14 % již při stejné koncentraci obou látek v roztoku. Při desetinásobné koncentraci metamitronu nebyl již pík IMI vyhodnotitelný. Z ostatních pesticidů pouze glyfosát a atrazin přibližně o 10 % snižovaly signál IMI při koncentraci 10× vyšší než byla koncentrace IMI v analyzovaném roztoku. Z provedené studie vyplývá, že DPV v kombinaci s m-AgSAE je vhodná pro stanovení IMI i s ohledem na její dostatečnou selektivitu.

Analýza praktických vzorků

Na závěr této práce byla navržená metoda DPV v kombinaci s m-AgSAE aplikována při analýze praktických vzorků. Nejdříve byl analyzován pesticidní přípravek TRAP KILL. Výrobce deklarovaný obsah IMI byl 0,5 g na 100 g. Vzorek byl k analýze připraven postupem uvedeným v Experimentální části. Dále byly analyzovány vzorky říční vody, které byly obohaceny přidávkou standardního roztoku IMI na výslednou koncentraci $1 \cdot 10^{-6}$ mol l⁻¹. Příprava vzorků je opět popsána v Experimentální části. Bylo provedeno 5 opakovaných stanovení analytu ve vzorcích metodou standardního přidavku. Vždy byly přidány 2 až 3 přidávky standardního roztoku. Poté byl vypočten průměrný obsah IMI ve vzorku a hodnota RSD_s. Výsledky jsou uvedeny v tab. IV. Příklad stanovení IMI v říční vodě je uveden na obr. 6. Z tabulky vyplývá, že navržená metoda je dostatečně přesná. Hodnota RSD_s nepřekročila 4 %, což svědčí o velmi dobré opakovatelnosti. Na závěr je tedy možné říci, že navržená metoda stanovení IMI s využitím DPV v kombinaci s m-AgSAE je vhodná pro analýzu vzorků pesticidních přípravků i přírodních vod a umožňuje dosažení přesných a opakovatelných výsledků.

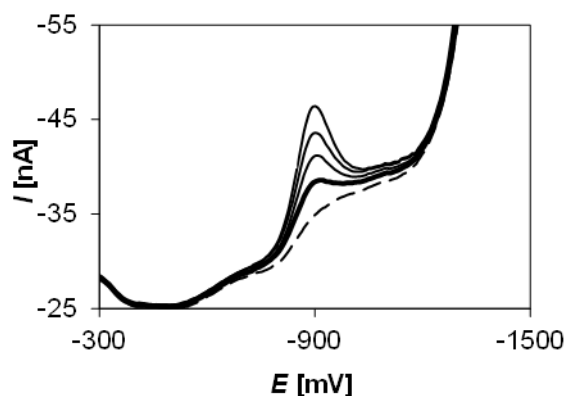
Závěr

V této práci bylo popsáno voltametrické chování insekticidu imidaclopridu v závislosti na pH a rychlosti pola-

Tabulka IV

Výsledky opakovaných stanovení imidaclopridu v praktických vzorcích s využitím m-AgSAE ($P = 0,05$)

Pesticidní přípravek	Deklarováno [g/100 g]	Stanoveno ^a [g/100 g]	RSD _s (5) [%]
TRAP KILL	0,50	0,5000±0,0040	1,21
Vzorek říční vody	Přidáno [mol l ⁻¹]	Stanoveno ^a [mol l ⁻¹]	RSD _s (5) [%]
Labe	1,00·10 ⁻⁶	(1,010±0,018)·10 ⁻⁶	2,66
Podolka	1,00·10 ⁻⁶	(1,011±0,027)·10 ⁻⁶	3,99

^a Průměr z 5 opakovaných stanovení

Obr. 6. Stanovení imidaclopridu ve vzorku vody z Labe metodou standardního přídatku s využitím m-AgSAE; metoda – DPV, parametry: $E_{in} = -100$ mV, $E_{fin} = -1500$ mV, počet čistících cyklů 30, $E_{reg1} = 0$ mV, $E_{reg2} = -1500$ mV, $t_{reg1,2} = 0,3$ s, výška pulzu -70 mV, šířka pulzu 20 ms, $v = 60$ mV s⁻¹, elektrolyt – B-R pufr (pH 10); - - - elektrolyt, — vzorek, — standardní přídatky

rizace na m-AgSAE a byla navržena metoda jeho stanovení s využitím DPV. Získané výsledky byly porovnány s výsledky dosaženými na HMDE. Vzhledem k předpokládané aplikaci metody při analýze přírodních vod byla rovněž provedena interferenční studie zaměřená na případný rušivý vliv těžkých kovů a některých dalších pesticidních látek. Na závěr byla nová metoda úspěšně použita při analýze praktických vzorků pesticidního přípravku a říčních vod.

Na tomto místě bychom rády poděkovaly za finanční podporu Univerzity Pardubice (projekt SGFChT06/2014).

LITERATURA

- Cox C.: J. Pest. Reform 21 (2001).
- <http://npic.orst.edu/factsheets/imidacloprid.pdf>, staženo 16.10. 2014.
- Buffin D.: Pest. News 62, 22 (2003).
- Obana H., Okihashi M., Akutsu K., Kitagawa Y., Hori S.: J. Agric. Food Chem. 50, 4464 (2002).
- Rancan M., Sabatini A. G., Achilli G., Galletti G. C.: Anal. Chim. Acta 555, 20 (2006).
- Lodevico R.G., Li Q. X.: Anal. Lett. 35, 315 (2002).
- Navalon A., El-Khattabi R., Gonzales-Casado A., Vilchez J. L.: Mikrochim. Acta 130, 261 (1999).
- Guiberteau A., Galeano T., Mora N., Parrilla P., Salinas F.: Talanta 53, 943 (2001).
- Guzsvány V. J., Gaal F. F., Bjelica L.J., Okresz S. N.: J. Serb. Chem. Soc. 70, 735 (2005).
- Guzsvány V., Kadar M., Papp Z., Bjelica L., Gaal F., Toth K.: Electroanalysis 20, 291 (2008).
- Guzsvány V. J., Papp Z., Zbiljic J., Vajdle O., Rodic M.: Molecules 16, 4451 (2011).
- European parliament: Regulation (ec) no 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC, (2006).
- Novotny L., Yosypchuk B.: Chem. Listy 94, 1118 (2000).
- Mikkelsen Ø., Schröder K. H.: Anal. Lett. 33, 3253 (2000).
- Yosypchuk B., Berek J.: Crit. Rev. Anal. Chem. 39, 189 (2009).
- Cizkova P., Navratil P., Sestakova I., Yosypchuk B.: Electroanalysis 19, 161 (2007).
- Yosypchuk B., Novotny L.: Electroanalysis 14, 1138 (2002).
- Fadrna R.: Anal. Lett. 37, 3255 (2004).
- Bandzuchova L., Selesovska R., Navratil T.: Electrochim. Acta 75, 316 (2012).
- Bandzuchova L., Selesovska R., Navratil T.: Electroanalysis 25, 213 (2013).
- Bandzuchova L., Selesovska R., Navratil T., Chylkova J.: 33rd Modern Electrochemical Methods (XXXIII Moderní elektrochemické metody), Jitřichovice, 20.-24. května 2013, Sborník přednášek (Navratil T., Fojta

- M., Peckova K., ed.) str. 14.
22. Vyskocil V., Danhel A., Fischer J., Novotny V., Deylova D., Horakova E., Berek J., Yosypchuk B., Wang J., v knize: *Sensing in Electroanalysis* (Vytřas K., Kalcher K., Švancara I., ed.), sv. 5, str. 13. Univerzita Pardubice, Pardubice 2010.
 23. Danhel A., Berek J.: *Curr. Org. Chem.* 15, 2957 (2011).
 24. Novotny V., Berek J.: *Chem. Listy* 103, 217 (2009).
 25. Novakova K., Navratil T., Dyrtrtova Jaklova J., Chylkova J.: *J. Solid State Electrochem.* 17, 1517 (2013).
 26. Novakova K., Navratil T., Dyrtrtova Jaklova J., Chylkova J.: *Int. J. Electrochem. Sci.* 8, 1 (2013).
 27. Souza D., Toledo R. A., Mazo L. H., Machado S. A. S.: *Electroanalysis* 17, 2090 (2005).
 28. Cabalkova D., Berek J., Fischer J., Navratil T., Peckova K., Yosypchuk B.: *Chem. Listy* 103, 236 (2009).
 29. Bandzuchova, L., Selesovska R., Navratil T., Chylkova J.: *Electrochem. Acta* 113, 1 (2013).
 30. Berek J., Cabalkova D., Fischer J., Navratil T., Peckova K., Yosypchuk B.: *Environ. Chem. Lett.* 9, 83 (2011).
 31. Lei W., Wu Q., Si W., Gu Z., Zhang Y., Deng J., Hao Q.: *Sens. Actuators, B* 183, 102 (2013).
 32. Papp Z., Guzsanyi V., Svancara I., Vytras K.: *Int. J. Electrochem. Sci.* 6, 5161 (2011).
 33. Majidi M. R., Asadpour-Zeynali K., Bamorowat M., Nazarpur M.: *J. Chin. Chem. Soc.* 58, 207 (2011).
 34. Guzsanyi V., Petrovic J., Krstic J., Papp Z., Putek M., Bjelica L., Bobrowski A., Abramovic B.: *J. Electroanal. Chem.* 699, 33 (2013).

M. Štěpánková, R. Šelešovská, L. Janíková-Bandžuchová, and J. Chýlková (*Institute of Environmental and Chemical Engineering, University of Pardubice*):
Voltammetric Determination of Insecticide Imidacloprid Using Silver Solid Amalgam Electrode

Various voltammetric methods (cyclic, DC, and differential pulse voltammetry) were tested for the title purpose. The last mentioned method with optimized parameters was finally chosen for the determination. A low LOD of $3.62 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ and a linear dynamic range from $2.5 \cdot 10^{-7}$ to $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ were reached. An influence of possible interfering agents was studied as well. The proposed method was used in the analysis of pesticide preparation and of spiked samples of river water.