

POROVNÁNÍ BOREM DOPOVANÝCH DIAMANTOVÝCH ELEKTROD S RŮZNÝM OBSAHEM BORU PŘI STANOVENÍ HERBICIDU LINURONU A LÉČIVA MESALAZINU

MICHAELA ŠTĚPÁNKOVÁ^a, RENÁTA ŠELEŠOVSKÁ^a, LENKA JANÍKOVÁ^a, PAVLÍNA MARTINKOVÁ^a, MARIÁN MARTON^b, PAVOL MICHNIAK^b a JAROMÍRA CHÝLKOVÁ^a

^a Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Česká republika, ^b Ústav informatiky a fotoniky, Slovenská technická univerzita v Bratislavě, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava, Slovenská republika
renata.selesovska@upce.cz

Došlo 12.6.17, přepracováno 1.3.18, přijato 19.3.18.

Klíčová slova: borem dopovaná diamantová elektroda, voltametrická analýza, linuron, mesalazin

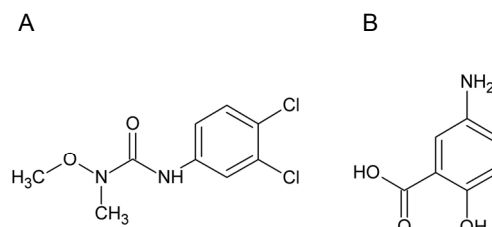
Úvod

Jedna z prvních prací týkajících se diamantových elektrod byla publikována v roce 1983 (cit.¹). Diamant je mechanicky i chemicky stabilní. Je jedním z nejlepších přírodních izolátorů a pro elektrochemické využití je nutné jej dopovat atomy jiných prvků, nejčastěji boru². Diamantové elektrody se obvykle používají ve formě tenkých polykrystalických filmů, které se připravují chemickou depozicí par (CVD). K depozici se používá směs methanu a vodíku a jako zdroj B se přidává diboran nebo trimethylboran. Hlavními výhodami borem dopované diamantové elektrody (BDDE) jsou nízká kapacita elektrické dvojvrstvy, široké potenciálové okno umožňující studium katodických i anodických dějů, velmi nízká adsorpce látek na povrchu elektrody a biokompatibilita^{3,4}. Tyto elektrody mohou mít kovové, polovodičové nebo supravodivé vlastnosti. Nejdůležitějšími faktory ovlivňujícími vodivost jsou obsah B a možných nečistot v diamantovém filmu nebo jeho krystalické uspořádání. Elektrody se dopují na obsah 10^{17} – 10^{21} atomů B na cm^3 filmu. Častěji se ale obsah B vyjadřuje jako poměr boru a uhlíku (B/C) ve směsi plynů při depozici. Uvedený rozsah odpovídá poměru B/C v plynné fázi 500–15 000 ppm (cit.⁵). Řada prací se v minulosti zabývala studiem elektrochemických vlastností BDDE v souvislosti s měnícím se obsahem boru v elektrodovém materiálu^{6–9}. Naopak vlivu poměru B/C na možnosti BDDE při stanovení konkrétních látek nebylo doposud věnováno mnoho pozornosti a takto směřované

práce jsou spíše ojedinělé^{7,10,11}. Prezentovaná studie je proto zaměřena na testování využitelnosti BDDE s různým obsahem boru při stanovení dvou různých biologicky aktivních organických látek, pro něž byly v minulosti na našem pracovišti vyvinuty metody stanovení s využitím komerčně dostupné BDDE. Vzhledem k širokým aplikačním možnostem BDDE v oblasti organické analýzy byly pro tuto studii záměrně zvoleny analyty z různých skupin látek, tedy léčivo mesalazin a herbicid linuron, které se liší chemickou strukturou a tedy i elektroaktivní funkční skupinou. Cílem práce bylo nejen porovnat dosažené statistické parametry pro stanovení těchto dvou látek v souvislosti s obsahem boru v diamantovém filmu, ale současně také porovnat výsledky získané při analýze strukturálně odlišných látek s různým mechanismem elektrochemické oxidace. Cílem této studie je tedy určité zobecnění týkající se možnosti BDDE při praktické analýze v závislosti na poměru B/C.

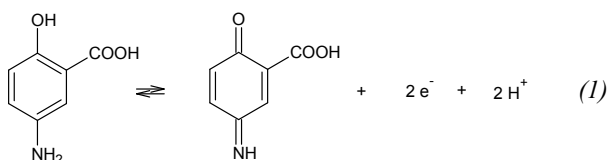
Linuron (3-(3,4-dichlorfenyl)-1-methoxy-1-methylmočovina, obr. 1A) je derivát fenylo-močoviny a jde o selektivní, systémově působící herbicid hubící zejména jednoleté dvouděložné plevely. Způsobuje inhibici fotosyntézy. Podle EPA (Agentura pro ochranu životního prostředí, U.S. Environmental Protection Agency) se linuron řadí mezi slabě toxické látky (třída III)^{12,13}. Elektrochemické chování linuronu na různých elektrodách bylo již popsáno v literatuře^{14–16}. Oxidační mechanismus linuronu na BDDE byl navržen autory Figueiredo-Filho a spol.¹⁶, kteří pomocí square wave voltametrie (SWV) určili počet vyměněných elektronů při probíhající redoxní reakci $n = 3$. Na našem pracovišti byla vyvinuta metoda stanovení linuronu pomocí komerčně dostupné BDDE (cit.⁹). Bylo zjištěno, že linuron poskytuje jeden oxidační signál kolem potenciálu (E_p) +1,25 V. Na základě studia vlivu pH na jeho chování při DPV byl jako vhodné prostředí pro stanovení linuronu vybrán Brittonův-Robinsonův pufr (BRB) o pH 2 a byly optimalizovány podmínky jeho stanovení touto technikou. Za těchto podmínek byl využitelný rozsah koncentrací $5,0 \cdot 10^{-7}$ – $1,2 \cdot 10^{-4}$ M, limit detekce (LOD) $1,4 \cdot 10^{-7}$ M a relativní směrodatná odchylka pro 11 opakovaných měření ($\text{RSD}_{M(11)}$) 0,8 % (při koncentraci $1,0 \cdot 10^{-5}$ M)⁹.

Mesalazin (kyselina 5-aminosalicylová, obr. 1B) se využívá v léčbě střevních zánětů jako je Crohnova nemoc a ulcerózní kolitida. Jde o aktivní formu léčiva sulfasalazinu, který je metabolizován na mesalazin a sulfapyridin.



Obr. 1. Strukturální vzorec linuronu (A) a mesalazinu (B)

Výhodou přímého používání mesalazinu je zejména lepší tolerance organismu¹⁷. V literatuře bylo popsáno oxidační chování mesalazinu s využitím elektrod na bázi různých forem uhlíku^{18–20}. Palsmeier a spol.¹⁸ navrhli mechanismus oxidace mesalazinu podle rovnice (1). Příslušný oxidační signál tedy odpovídá spřažené dvouelektronové oxidaci za vzniku příslušného chinoniminu. Tento proces je reverzibilní, ale odpovídající redukční signál může být pozorován pouze při vysokých rychlostech polarizace.



Metoda pro stanovení mesalazinu s využitím komerčně dostupné BDDE byla rovněž publikována naší pracovní skupinou²¹. Mesalazin poskytoval opět jeden oxidační signál ($E_p = +0,9$ V). Stanovení probíhalo v prostředí BRB o pH 7 metodou SWV. Z proměřených koncentračních závislostí vyplynul využitelný rozsah koncentrací $2,0 \cdot 10^{-6}$ – $3,0 \cdot 10^{-4}$ M, LOD $7,0 \cdot 10^{-7}$ M a $RSD_{M(11)}$ 2,7 % (při koncentraci $5,0 \cdot 10^{-5}$ M)²¹.

Optimalizované parametry metod převzaté z uvedených prací^{9,21} byly aplikovány v této práci při stanovení linuronu a mesalazinu s využitím BDDE s různým obsahem boru s cílem ověřit vliv obsahu boru na výkonnostní parametry při stanovení těchto látek a pokusit se o zobecnění získaných poznatků. Pro všechny testované elektrody byly vypočteny základní statistické parametry (např. limit detekce nebo relativní směrodatná odchylka), které byly následně porovnány v souvislosti s obsahem boru při depozici diamantového filmu.

Experimentální část

Přístroje a chemikálie

Všechny chemikálie použité pro přípravu zásobních roztoků a elektrolytů byly čistoty p.a. BRB o pH 2–12 byl připravován smísením kyselé a alkalické složky. Kyselou složku tvořil roztok 0,04M H_3PO_4 , 0,04M H_3BO_3 a 0,04M CH_3COOH (Lachema, Česká republika) a alkalickou složku roztok 0,2M NaOH (Lachema, Česká republika). Roztoky HNO_3 a H_2SO_4 o různých koncentracích byly připravovány ředěním 65%, resp. 96% kyseliny (Penta-Švec, Česká republika). Roztok $1 \cdot 10^{-3}$ M linuronu byl připraven rozpuštěním navážky pevného standardu (99,7%, Sigma-Aldrich) v 70% acetonitrilu (Penta-Švec, Česká republika) ve směsi s destilovanou vodou a 0,01M roztok mesalazinu rozpuštěním navážky (Sigma-Aldrich) v 0,1M HCl (Penta-Švec, Česká republika). Z připravených zásobních roztoků uchovávaných v lednici byly připravovány ředěním BRB o vhodném pH analyzované roztoky o nižších koncentracích.

Pro voltametrická měření byl používán Eco-Tribo Polarograph²² (Polaro-Sensors, Česká republika) vybavený

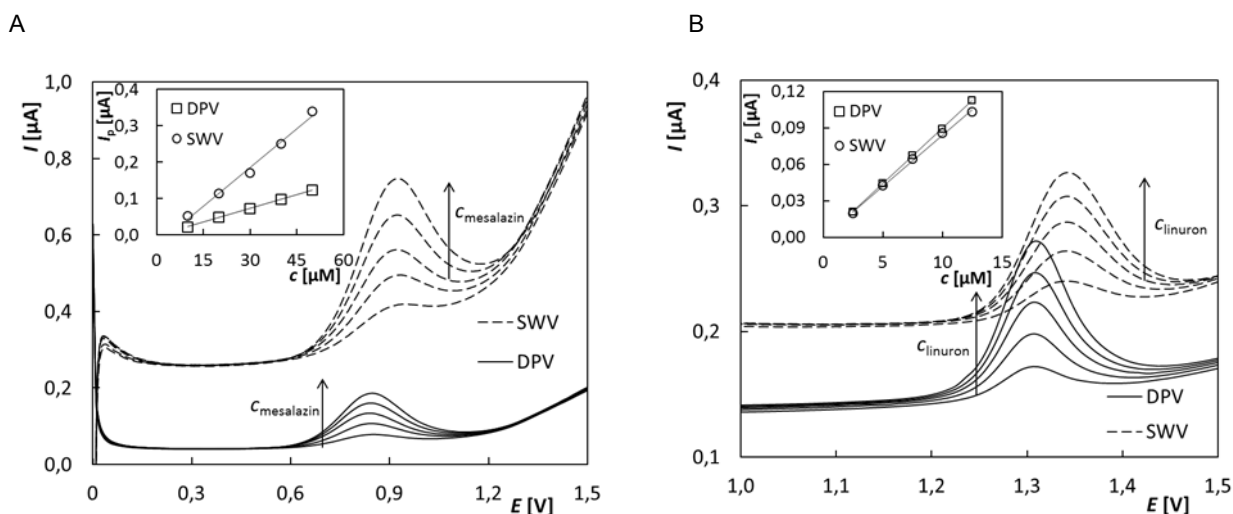
softwarem POLAR.PRO 5.1 a přístroj AUTOLAB PGSTAT 12 (Metrohm Autolab, Nizozemí) se softwarem NOVA 1.11. Všechna měření probíhala v tříelektrodovém uspořádání. Jako pracovní elektrody byly použity BDDE ($0,43$ mm²) s různým obsahem boru pocházející ze Slovenské technické univerzity v Bratislavě. Jako referenční sloužila nasycená argentchloridová elektroda, jako pomocná platinový drátek (Monokrystaly, Česká republika).

Pracovní postupy

Pro přípravu BDDE s různým obsahem boru byl použit křemíkový substrát s $1,4\mu\text{m}$ vrstvou SiO_2 (CVD, Oxford PlasmaLab 80, Velká Británie). Ten byl po opláchnutí isopropanolem a destilovanou vodou ponořen do ultrazvukové lázně obsahující diamantový prášek (< 10 nm, CAS: 7782-40-3, Sigma-Aldrich). BDD byl deponován 4 h metodou chemické depozice par (CVD) s využitím techniky žhavených vláken (hot filament, HF). Pro dopování borem byl do plynné směsi 1% CH_4 v H_2 přidáván trimethylboran. Poměr B/C ve směsi byl měněn od 1000 do 20 000 ppm. Podrobné podmínky přípravy elektrod jsou popsány v práci⁹. Každá BDDE byla před použitím aktivována vložením anodického (+3 V po dobu 60 s) a následně katodického (–3 V, 300 s) potenciálu v prostředí 0,5M H_2SO_4 . Parametry DPV při stanovení linuronu byly následující: počáteční potenciál ($E_{poč}$) +0,4 V, konečný potenciál (E_{kon}) +2,0 V, rychlost polarizace (v) 50 mV s⁻¹, výška pulzu +70 mV a šířka pulzu 40 ms se vzorkováním v posledních 20 ms. Parametry SWV při stanovení mesalazinu byly následující: $E_{poč}$ 0 V, E_{kon} +1,8 V, potenciálový krok 7 mV, amplituda 70 mV a frekvence 25 Hz. Parametry kalibračních přímek a intervaly spolehlivosti byly vypočteny programem OriginPro9 (OriginLab Corporation, USA) na hladině významnosti 0,05. Statistické parametry, jako je LOD a mez stanovitelnosti (LOQ), byly vypočítány jako $3\times$, resp. $10\times$ směrodatná odchylka úseku dělená směrnici kalibrační přímky²³.

Výsledky a diskuse

Cílem této práce bylo porovnání možností BDDE s různým obsahem boru při stanovení herbicidu linuronu a léčiva mesalazinu. Pro obě látky již byly naší skupinou vyvinuty metody stanovení pomocí komerčně dostupné BDDE (cit.^{9,21}). Na úvod byla ověřena volba vhodné metody pro stanovení těchto analytů, kdy pro mesalazin se jevila lepší SWV, zatímco pro linuron DPV. V souladu s literaturou poskytovaly obě látky při DPV resp. SWV jeden oxidační signál na všech testovaných BDDE (1000–20 000 ppm). Na obr. 2 jsou uvedeny voltametrické křivky pro obě látky naměřené s využitím obou uvedených metod na BDDE s poměrem B/C 10 000 ppm v koncentračním rozsahu $1,0 \cdot 10^{-5}$ – $5,0 \cdot 10^{-5}$ M pro mesalazin a $2,5 \cdot 10^{-6}$ – $1,25 \cdot 10^{-5}$ M pro linuron. Parametry získaných koncentračních závislostí jsou shrnuty v tab. I. Z obr. 2A i z tab. I je zřejmé, že s využitím obou metod byly zaznamenány píky, jejichž výška lineárně rostla s koncentrací mesalazinu



Obr. 2. A – Voltamogramy koncentračních závislostí a vložené závislosti výšky píku mesalazinu na koncentraci naměřené pomocí BDDE_{10 000} metodou DPV ($E_{\text{poc}} = 0$ mV, $E_{\text{kon}} = +1600$ mV, $\nu = 25$ mV s⁻¹, výška pulzu = 50 mV, šířka pulzu = 50 ms), resp. SWV ($E_{\text{poc}} = 0$ mV, $E_{\text{kon}} = +1800$ mV, $A = 70$ mV, $f = 25$ Hz), BRB (pH 7), $c_{\text{mesalazin}} = 10$ –50 μM; B – Voltamogramy koncentračních závislostí a vložené závislosti výšky píku linuronu na koncentraci naměřené pomocí BDDE_{10 000} metodou DPV ($E_{\text{poc}} = +400$ mV, $E_{\text{kon}} = +2000$ mV, $\nu = 25$ mV s⁻¹, výška pulzu = 50 mV, šířka pulzu = 50 ms), resp. SWV ($E_{\text{poc}} = +400$ mV, $E_{\text{kon}} = +2000$ mV, $A = 70$ mV, $f = 25$ Hz), BRB (pH 2), $c_{\text{linuron}} = 2,5$ –12,5 μM

Tabulka I

Statistické parametry koncentračních závislostí pro mesalazin i linuron získaných metodami DPV a SWV s využitím BDDE (parametry měření jsou uvedeny pod obr. 2)

Analyt/metoda	Směrnice [nA μM ⁻¹]	Úsek [nA]	r
Mesalazin/DPV	(2,507±0,016)	(-3,03±0,52)	0,9999
Mesalazin/SWV	(7,12±0,41)	(-29±14)	0,9951
Linuron/DPV	(9,052±0,058)	(-1,07±0,48)	0,9999
Linuron/SWV	(8,39±0,25)	--- ^a	0,9996

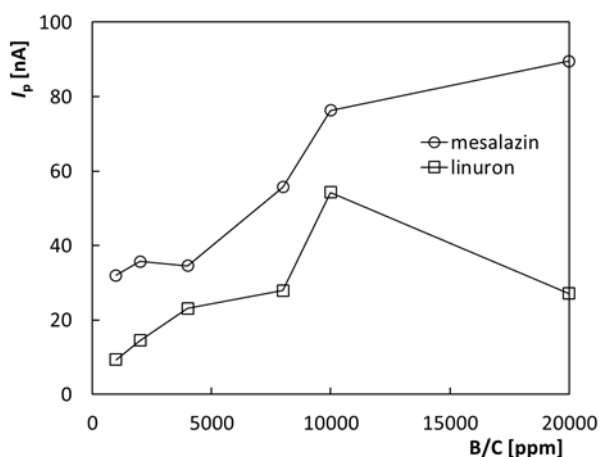
^a Hodnota je statisticky nevýznamná

v roztoku, ale SWV poskytovala významně vyšší proudové signály. Rovněž hodnota směrnice uvedené závislosti pro SWV je několikanásobně vyšší než pro DPV. Proto byla i nadále pro stanovení mesalazinu používána SWV. V případě linuronu byla situace jiná. Jak vyplývá z obr. 2B, výška píku byla v podstatě stejná při měření metodou SWV i DPV a rovněž hodnoty směrnic prezentovaných závislostí (tab. I) byly velice blízké. Přesto byla poněkud vyšší směrnice získána pro DPV a navíc naměřené píky byly užší než v případě SWV. Proto byla pro stanovení linuronu nadále používána DPV.

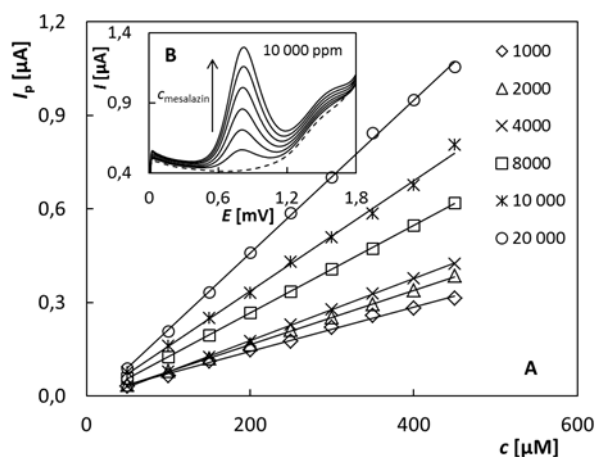
Obě metody s optimalizovanými parametry byly aplikovány při analýze modelových roztoků linuronu a mesalazinu pomocí testovaných BDDE s různým obsahem boru. Na obr. 3 jsou vyneseny závislosti výšky píku (I_p) na poměru B/C pro oba analyty. Je zřejmé, že do hodnoty 10 000 ppm v obou případech I_p s rostoucím obsahem B

narůstá. Pro linuron dosahuje maxima pro BDDE_{10 000} a poté opět klesá. U mesalazinu sice ještě dochází k nárůstu I_p i mezi 10 000 a 20 000 ppm, ale zvýšení signálu zdaleka neodpovídá zvýšení obsahu B v BDD filmu. Tento trend rostoucích hodnot I_p s rostoucím obsahem boru v diamantovém filmu odpovídá výsledkům popsaným v literatuře např. pro 2-aminobifenylyl⁸, 4-chlor-3-methylfenol²⁴ nebo benzofenon-3 (cit.¹⁰).

Dále byla proměřena řada koncentračních závislostí s cílem získat základní statistické parametry pro obě metody a oba analyty s využitím testovaných elektrod. Na obr. 4A jsou vyneseny závislosti I_p na c mesalazinu ($5,0 \cdot 10^{-5}$ – $4,5 \cdot 10^{-4}$ M) pro všechny elektrody, z nichž vyplývá, že s rostoucím poměrem B/C roste směrnice této kalibrační závislosti (tab. II). Získané statistické parametry metody jako využitelný koncentrační rozsah, LOD a RSD_{M(11)} jsou uvedeny v tab. II. Velmi dobré výsledky poskytly



Obr. 3. Závislostí výšky píků $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ linuronu a $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ mesalazinu na poměru B/C při depozici BDD filmu, naměřené metodou DPV (BRB (pH 2), $E_{\text{poc}} = 0 \text{ mV}$, $E_{\text{kon}} = +1800 \text{ mV}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, výška pulzu = 70 mV, šířka pulzu = 20 ms), resp. SWV (BRB (pH 7), $E_{\text{poc}} = +400 \text{ mV}$, $E_{\text{kon}} = +2000 \text{ mV}$, $A = 70 \text{ mV}$, $f = 25 \text{ Hz}$)



Obr. 4. A – Koncentrační závislosti mesalazinu v rozsahu $5 \cdot 10^{-5}$ – $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ získané pro BDDE s poměrem B/C v rozsahu 1000–20 000 ppm, B – příklad SW voltamogramů mesalazinu v rozsahu koncentrací $5 \cdot 10^{-5}$ – $3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ pro BDDE s poměrem B/C 10 000 ppm; BRB (pH 7), SWV, $E_{\text{poc}} = 0 \text{ mV}$, $E_{\text{kon}} = +1800 \text{ mV}$, $A = 70 \text{ mV}$, $f = 25 \text{ Hz}$

Tabulka II

Statistické parametry metody stanovení mesalazinu s využitím testovaných BDDE (BRB (pH 7), SWV – $E_{\text{poc}} = 0 \text{ mV}$, $E_{\text{kon}} = +1800 \text{ mV}$, $A = 70 \text{ mV}$, $f = 25 \text{ Hz}$; parametry závislosti I_p [nA] na c [μM] z Obr. 4A, $c = 5 \cdot 10^{-5}$ – $3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$)

B/C ^a [ppm]	Směrnice [nA μM ⁻¹]	Úsek [nA]	r	Využitelný rozsah koncentrací [M]	LOD ^b [M]	RSD _{M(11)} ^c [%]
1000	(0,711±0,016)	(0,4±4,4)	0,9982	$2,0 \cdot 10^{-6}$ – $7,0 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-7}$	1,7
2000	(0,8686±0,0046)	(–8,2±1,3)	0,9999	$1,0 \cdot 10^{-5}$ – $9,0 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	0,8
4000	(0,9928±0,0062)	(–20,9±1,7)	0,9998	$2,5 \cdot 10^{-5}$ – $7,0 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	1,2
8000	(1,4047±0,0052)	(–15,2±1,5)	0,9999	$5,0 \cdot 10^{-6}$ – $9,0 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	1,1
10 000	(1,860±0,057)	(–48±15)	0,9986	$2,5 \cdot 10^{-6}$ – $1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	1,3
20 000	(2,458±0,022)	(–33,1±6,3)	0,9996	$8,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	4,3

^aB/C – poměr boru ku uhlíku v plynné směsi při depozici diamantového filmu, ^bLOD – limit detekce, ^cRSD_{M(11)} – relativní směrodatná odchylka 11 opakovaných měření ($c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$)

podle předpokladů elektrody s vyšším obsahem boru. Konkrétně byl dosažen nejnižší $LOD_{10\,000}$ $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. Tato elektroda vykazovala rovněž nejširší využitelný koncentrační rozsah. Na obr. 4B je uveden příklad SW voltamogramů v závislosti na koncentraci mesalazinu v modelovém roztoku změřených na BDDE_{10 000}. Pro elektrodu BDDE_{20 000} se výsledky opět zhoršily pravděpodobně v důsledku výrazně vyššího pozadí, nižšího poměru signál/šum a v neposlední řadě horší opakovatelnosti měření ($RSD_{M(11)} = 4,3 \%$, $c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) v porovnání s ostatními elektrodami ($RSD_{M(11)} < 1,7 \%$, $c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$). Naopak překvapivě velmi dobré výsledky byly dosaženy pro elektrodu BDDE₁₀₀₀, což může být způsobeno velmi nízkým pozadím a vysokým poměrem signál/šum i velmi dobrou linea-

ritou ($r = 1$) koncentrační závislosti, z níž byly statistické parametry počítány.

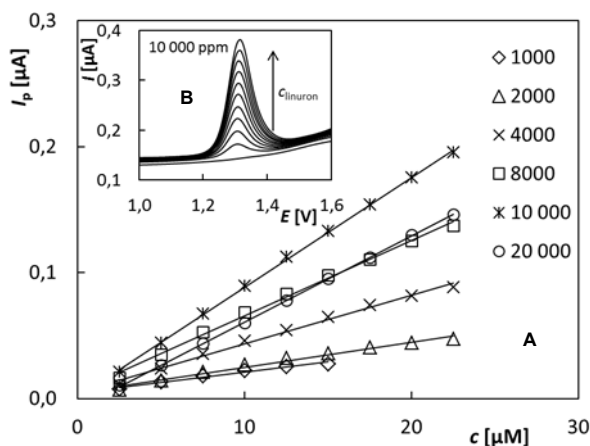
Stejně experimenty byly realizovány i pro linuron s využitím DPV. Opět byla proměřena řada koncentračních závislostí na všech testovaných elektrodách, byly vyneseny příslušné závislosti I_p na c linuronu a vypočteny statistické parametry. Na obr. 5A jsou prezentovány lineární koncentrační závislosti pro linuron v rozsahu $2,5 \cdot 10^{-6}$ – $2,25 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, z nichž vyplývá, že hodnota směrnice (tab. III) roste s rostoucím poměrem B/C, maximum dosahuje pro BDDE_{10 000} a pro BDDE_{20 000} opět klesá. Na obr. 5B jsou uvedeny DP voltamogramy zmíněné koncentrační závislosti naměřené na BDDE_{10 000}. Z tab. III rovněž vyplývá, že nejlepší statistické parametry, včetně nízké

Tabulka III

Statistické parametry metody stanovení linuronu s využitím testovaných BDDE (BRB (pH 2), DPV – $E_{\text{poč}} = +400$ mV, $E_{\text{kon}} = +2000$ mV, $v = 50$ mV s⁻¹, výška pulzu = 70 mV, šířka pulzu = 40 ms (s vzorkováním posledních 20 ms); parametry závislosti I_p [nA] na c [μM] z obr. 5A, $c = 2,5 \cdot 10^{-6}$ – $2,5 \cdot 10^{-5}$ M)

B/C ^a [ppm]	Směrnice [nA μM ⁻¹]	Úsek [nA]	r	Využitelný rozsah koncentrací [M]	LOD ^b [M]	RSD _{M(11)} ^c [%]
1000	(1,63±0,13)	(4,6±1,2)	0,9878	$2,5 \cdot 10^{-7}$ – $2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	1,2
2000	(2,000±0,099)	(4,9±1,4)	0,9915	$1,0 \cdot 10^{-6}$ – $2,5 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	2,9
4000	(3,86±0,12)	(5,0±1,7)	0,9965	$1,0 \cdot 10^{-6}$ – $3,0 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$	1,6
8000	(5,99±0,14)	(5,7±2,0)	0,9999	$5,0 \cdot 10^{-7}$ – $7,0 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	0,4
10 000	(8,721±0,045)	(1,23±0,92)	0,9997	$5,0 \cdot 10^{-7}$ – $9,0 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	0,3
20 000	(6,839±0,030)	(-7,57±0,42)	0,9999	$1,5 \cdot 10^{-6}$ – $8,0 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	3,8

^aB/C – poměr boru ku uhlíku v plynné směsi při depozici diamantového filmu, ^bLOD – limit detekce, LOQ – mez stanovitelnosti, ^cRSD_{M(11)} – relativní směrodatná odchylka 11 opakovaných měření ($c = 2,5 \cdot 10^{-6}$ mol l⁻¹)



Obr. 5. A – Koncentrační závislosti linuronu v rozsahu $2,5 \cdot 10^{-6}$ – $2,25 \cdot 10^{-5}$ M získané pro BDDE s poměrem B/C v rozsahu 1000–20 000 ppm, B – příklad DP voltamogramů linuronu v rozsahu koncentrací $2,5 \cdot 10^{-6}$ – $2,5 \cdot 10^{-5}$ M pro BDDE s poměrem B/C 10 000 ppm; BRB (pH 2), DPV, $E_{\text{poč}} = +400$ mV, $E_{\text{kon}} = +2000$ mV, $v = 50$ mV s⁻¹, výška pulzu = 70 mV, šířka pulzu = 20 ms

hodnoty LOD, opět vykazovaly elektrody s vyšším obsahem boru (8000 a 10 000 ppm) a elektroda BDDE₁₀₀₀. Naopak u BDDE_{20 000} došlo opět ke zhoršení parametrů. Pro oba testované analyty tak bylo dosaženo velice podobných výsledků, přestože se liší přítomnou oxidovatelnou funkční skupinou a tedy vlastním mechanismem oxidace.

Z uvedených výsledků vyplývá, že obsah boru v diamantovém filmu BDDE významně ovlivňuje nejen elektrochemické vlastnosti elektrod, jak bylo popsáno v mnohých pracích týkajících se studia elektrochemických vlastností např. pomocí reverzibilních redoxních systémů

(např. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$)^{8,9}, ale v návaznosti na to i jejich možnosti při stanovení konkrétních látek, zejména pak citlivost a šířku využitelného rozsahu koncentrací. V souladu s literaturou^{8–10,24} se v případě obou studovaných analytů ukázalo, že s rostoucím obsahem boru, resp. vodivostí elektrodového materiálu, rostou proudové signály odpovídající sledovaným redoxním reakcím

Tabulka IV

Výsledky opakovaného stanovení mesalazinu v modelových roztocích s využitím testovaných BDDE (BRB (pH 7), SWV – $E_{\text{poč}} = 0$ mV, $E_{\text{kon}} = +1800$ mV, $A = 70$ mV, $f = 25$ Hz)

B/C ^a [ppm]	Dáno [M]	Nalezeno [M]	RSD _{S(5)} ^b [%]
1000	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,980 \pm 0,028) \cdot 10^{-5}$	0,9
	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$(5,031 \pm 0,076) \cdot 10^{-6}$	2,3
2000	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,011 \pm 0,025) \cdot 10^{-5}$	0,8
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$(2,508 \pm 0,009) \cdot 10^{-5}$	0,5
4000	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,020 \pm 0,014) \cdot 10^{-5}$	0,4
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$(2,501 \pm 0,014) \cdot 10^{-5}$	0,9
8000	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,013 \pm 0,019) \cdot 10^{-5}$	0,6
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$(2,498 \pm 0,013) \cdot 10^{-5}$	0,8
10 000	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,010 \pm 0,018) \cdot 10^{-5}$	0,5
	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$(5,002 \pm 0,039) \cdot 10^{-6}$	1,2
20 000	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,989 \pm 0,034) \cdot 10^{-5}$	1,0
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$(2,510 \pm 0,022) \cdot 10^{-5}$	1,3

^aB/C – poměr boru k uhlíku v plynné směsi při depozici diamantového filmu, ^bRSD_{S(5)} – relativní směrodatná odchylka 5 opakovaných stanovení; počet platných míst je použit v souladu s literaturou²³

Tabulka V

Výsledky opakovaného stanovení linuronu v modelových roztocích s využitím testovaných BDDE (BRB (pH 2), DPV – $E_{\text{poč}} = +400$ mV, $E_{\text{kon}} = +2000$ mV, $v = 50$ mV s⁻¹, výška pulzu = 70 mV, šířka pulzu = 20 ms)

B/C ^a [ppm]	Dáno [M]	Nalezeno [M]	RSD _{S(5)} ^b [%]
1000	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$(5,010 \pm 0,016) \cdot 10^{-6}$	2,4
	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$(4,98 \pm 0,67) \cdot 10^{-7}$	2,0
2000	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$(4,992 \pm 0,077) \cdot 10^{-6}$	2,3
	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$(2,510 \pm 0,052) \cdot 10^{-6}$	3,2
4000	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$(4,98 \pm 0,10) \cdot 10^{-6}$	3,1
	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$(2,502 \pm 0,041) \cdot 10^{-6}$	2,5
8000	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$(5,010 \pm 0,021) \cdot 10^{-6}$	0,6
	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$(2,521 \pm 0,035) \cdot 10^{-6}$	2,1
10 000	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$(5,012 \pm 0,032) \cdot 10^{-6}$	1,0
	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$(2,5011 \pm 0,034) \cdot 10^{-6}$	2,1
20 000	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$(5,010 \pm 0,048) \cdot 10^{-6}$	1,5
	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$(2,505 \pm 0,039) \cdot 10^{-6}$	2,3

^aB/C – poměr boru k uhlíku v plynné směsi při depozici diamantového filmu, ^bRSD_{S(5)} – relativní směrodatná odchylka 5 opakovaných stanovení; počet platných míst je použit v souladu s literaturou²³

a zlepšují se dosažené statistické parametry jako LOD nebo opakovatelnost měření.

Posledním parametrem, jenž byl pro všechny elektrody a oba analyty testován, byla opakovatelnost stanovení. Pro každou elektrodu byly analyzovány 2 modelové roztoky o různých koncentracích mesalazinu, resp. linuronu. Zvolené koncentrace vycházely z možností jednotlivých elektrod a jsou uvedeny v tab. IV (mesalazin) a v tab. V (linuron). Stanovení probíhalo metodou standardního přídatku a bylo vždy 5× opakováno. Výsledky těchto stanovení, tedy průměrné stanovené koncentrace s příslušnými konfidenčními intervaly a relativní směrodatné odchylky vypočtené z pěti opakovaných stanovení (RSD_{S(5)}), jsou shrnuty v tab. IV a V. Z nich vyplývá, že ve všech případech správná hodnota koncentrace ležela na hladině významnosti 0,05 ve zjištěných intervalech spolehlivosti. Současně lze říci, že stanovení byla i velmi dobře opakovatelná při použití všech testovaných elektrod, o čemž svědčí hodnoty RSD_{S(5)} < 3,2 %.

Závěr

V rámci této práce byly studovány a porovnávány možnosti BDDE s různým obsahem boru při stanovení dvou různých analytů, jejichž oxidace probíhá podle odlišného reakčního mechanismu. Konkrétně se jednalo o sta-

novení herbicidu linuronu a léčiva mesalazinu. Bylo zjištěno, že s rostoucím poměrem B/C v plynné fázi při depozici BDD filmu se zlepšují dosažené statistické parametry pro stanovení obou analytů a elektrody s BDDE₈₀₀₀ a BDDE_{10 000} se jeví jako nejvhodnější pro využití při stanovení těchto látek. S dalším nárůstem poměru B/C došlo ke zhoršení sledovaných parametrů, což může být spojeno se zvýšeným obsahem nečistot ve formě grafitického (sp²) uhlíku na povrchu elektrody. Překvapivě dobré výsledky získané pro BDDE₁₀₀₀ lze zdůvodnit nízkým pozadím, vysokým poměrem signál/šum a zejména velmi dobrou linearitou koncentračních závislostí, z nichž byly parametry počítány.

Poděkování za finanční podporu patří GA ČR (projekt č. 17-03868S) a Univerzitě Pardubice (projekt č. SGSFChT_2018_003). Za pracoviště Slovenské technické univerzity v Bratislavě je třeba poděkovat APVV (projekt č. APVV-16-0124) a projektu VEGA č. 1/0558/17.

LITERATURA

- Iwaki M., Sato S., Takahashi K., Sakairi H.: Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. 209, 1129 (1983).
- Swain G. M., Ramesham R.: Anal. Chem. 65, 345 (1993).
- Peckova K., Musilova J., Berek J.: Crit. Rev. Anal. Chem. 39, 148 (2009).
- Musilová J., Berek J., Pecková K.: Chem. Listy 103, 469 (2009).
- Pleskov Y. V.: Russ. J. Electrochem. 38, 1275 (2002).
- Ferreira N. G., Silva L. L. G., Corat E. J., Trava-Airoldi V. J.: Diam. Rel. Mater. 11, 1523 (2002).
- Vosáhlová J., Zavázalová J., Schwarzová-Pecková K.: Chem. Listy 108, s270 (2014).
- Schwarzova-Peckova K., Vosahlova J., Berek J., Sloufova I., Pavlova E., Petrak V., Zavázalová J.: Electrochim. Acta 243, 170 (2017).
- Selesovska R., Stepankova M., Janikova L., Novakova K., Vojs M., Marton M., Behul M.: Monatsh. Chem. 147, 1353 (2016).
- Zavazalova J., Prochazkova K., Schwarzova-Peckova K.: Anal. Lett. 49, 80 (2016).
- Vosahlova J., Zavazalova J., Petrak V., Schwarzova-Peckova K.: Monatsh. Chem. 147, 21 (2016).
- EPA (2015) pesticide registration, http://envirocancer.cornell.edu/turf/pdf/linuron_fs.pdf, staženo 28. 5. 2015.
- Patterson M., Linuron (2015) Analysis of risks to endangered and threatened salmon and steelhead, <http://www.epa.gov/oppfead1/endanger/litstatus/effects/linuron-analy.pdf>, staženo 28. 5. 2015.
- Lima F., Gozzi F., Fiorucci A. R., Cardoso C. A. L., Arruda G. J., Ferreira V.S.: Talanta 83, 1763 (2011).
- Dordevic J., Papp Z., Guzsvany V., Svancara I., Trtic-Petrovic T., Purenovic M., Vytras K.: Sensors 12, 148 (2012).
- Figueiredo-Filho L. C. S., Sartori E. R., Fatibello-

- Filho O.: *Anal. Met.* 7, 643 (2015).
17. Iacucci M., Silva S., Ghosd S.: *Can. J. Gastroenterol.* 24, 127 (2010).
 18. Palsmeier R. K., Radzik D. M., Lunte C. E.: *Pharm. Res.* 9, 933 (1992).
 19. Shahrokhian S., Hosseini P., Kamalzadeh Z.: *Electroanalysis* 25, 2481 (2013).
 20. Uliana C. V., Yamanaka H., Garbellini G. S., Salazar-Banda G. R.: *Quim. Nova* 33, 964 (2010).
 21. Štěpánková M., Šelešovská R., Janíková L., Chýlková J.: *Chem. Pap.* 71, 1419 (2017).
 22. Novotný L.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 362, 184 (1998).
 23. Meloun M., Militky J., Forina M.: *Chemometrics for Analytical Chemistry*. Ellis Horwood, Chichester 1992.
 24. Brycht M., Lochynski P., Barek J., Skrzypek S., Kuczewski K., Schwarzova-Peckova K.: *J. Electroanal. Chem.* 771, 1 (2016).

M. Štěpánková^a, R. Šelešovská^a, L. Janíková^a, P. Martinková^a, M. Marton^b, P. Michniak^b, and J. Chýlková^a (^a*Institute of Environmental and Chemical Engineering, University of Pardubice, Czech Republic*, ^b*Institute of Electronics and Photonics, Slovak University of Technology in Bratislava, Slovak Republic*): **Comparison of Application Options of Boron-doped Diamond Electrodes with Various Boron Content for the Determination of Bioactive Organic Compounds**

In this work, the application possibilities of the boron-doped diamond (BDD) electrodes with various boron content for the determination of linuron (a substituted-urea herbicide) and mesalazine (a drug) have been studied. The boron/carbon ratio in the gas phase during BDD film deposition varied from 1000 to 20 000 ppm and the content of CH₄ in H₂ mixture was 1 %. Voltammetric methods based on differential pulse voltammetry (DPV) and square wave voltammetry (SWV) developed with commercial BDD electrode were applied for analysis of both analytes using tested BDD electrodes with different boron content, and the obtained statistical parameters were compared.

Keywords: boron-doped diamond electrode, voltammetry, linuron, mesalazine