

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Jančová Jana

VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ DESMEDIPHAMU NA RŮZNÝCH DRUZÍCH UHLÍKOVÝCH ELEKTROD

Voltammetric determination of desmedipham on various types of
carbon electrodes

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Hana Dejmková, Ph.D.

Praha 2019

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 19. července 2019.

Podpis

Tato bakalářská práce byla finančně podporována Grantovou agenturou České Republiky (projekt GA17-03868S).

Ráda bych poděkovala RNDr. Haně Dejmkové, Ph.D., za odborné vedení, cenné rady, připomínky a veškerou pomoc při vypracování mé bakalářské práce. Dále děkuji všem členům laboratoře č. 112 a katedry analytické chemie za pomoc, kterou mi při práci poskytli. Děkuji také své rodině za umožnění studia na vysoké škole a za podporu během celého studia.

Klíčová slova:

Cyklická voltametrie

Uhlíkové elektrody

Desmedipham

Key words:

Cyclic voltammetry

Carbon electrodes

Desmedipham

Abstrakt:

Bylo prostudováno voltametrické chování desmediphamu, látky používané jako postemergentní pesticid v zemědělství, na uhlíkové pastové elektrodě, na elektrodě ze skelného uhlíku a elektrodě z ultra čistého grafitu metodou cyklické voltametrie v prostředí Brittonova-Robinsonova pufru o různém pH a obsahu methanolu. Naměřené hodnoty jednotlivých elektrod byly vzájemně porovnány.

Sledované pH Brittonova-Robinsonova pufru bylo stanoveno na pH 6 a 12.

Byla porovnána míra pasivace elektrod. Při pH 6 měla největší míru pasivace uhlíková pastová elektroda, pak elektroda ze skelného uhlíku a nakonec elektroda z ultra čistého grafitu. Při pH 12 měla největší míru pasivace elektroda ze skelného uhlíku a elektroda z ultra čistého grafitu, míra pasivace uhlíkové pastové elektrody byla zde nejnižší.

Nejhorší míru opakovatelnosti měla uhlíková pastová elektroda, elektroda ze skelného uhlíku byla lehce horší než elektroda z ultra čistého grafitu. Tyto rozdíly mohly být způsobeny rozdílným obnovováním povrchu elektrod, kdy povrch elektrod ze skelného uhlíku a ultra čistého grafitu se leštil na alumině a uhlíková pastová elektroda pomocí navlhčeného filtračního papíru.

Byla stanovena mez detekce a mez stanovitelnosti pro obě pH. Při pH 6 byla mez detekce pro CPE $2,9 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, pro GCE $4,6 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a pro UTGE $0,7 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Z čehož vyplývá, že nejmenší mez detekce má UTGE a největší GCE. Při pH 12 byla mez detekce pro CPE $12,2 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, pro GCE $8,5 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a pro UTGE $9,2 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Při tomto pH měla nejmenší mez detekce elektroda ze skelného uhlíku, pak elektroda z ultra čistého grafitu a největší mez detekce měla uhlíková pastová elektroda. Hodnoty korelačních koeficientů byly malé a hodnoty úseků byly velké, což bylo pravděpodobně způsobeno obtížným odečítáním vzhledem ke tvaru změřené křivky.

Abstrakt:

Cyclic voltametry was used to study the behaviour of desmedipham at the carbon paste electrode, the glassy carbon electrode and the ultra-trace graphite electrode. Desmedipham is substance, used as postemergent pesticide in agriculture. The influence of various pH values of Britton-Robinson buffer and volume of methanol was studied. Measured values of each electrode were compared to each other.

The monitored pH Britton-Robinson buffer was set at pH 6 and 12.

The rate of passivation of the electrodes was compared. At pH 6 the greatest degree of passivation had carbon paste electrode, then the glassy carbon electrode, and finally the ultra-trace graphite electrode. At pH 12 the greatest degree of passivation had the glassy carbon electrode and the ultra-trace graphite electrode, the rate of passivation of the carbon pasty electrode was the lowest.

The worst degree of repeatability had the carbon paste electrode, the glassy carbon electrode was slightly worse than the ultra-trace graphite electrode. These differences could be caused by different recovery method of the surface of the electrodes, the surface of the glassy carbon electrode and the ultra-trace graphite electrode were polished on alumina and the carbon paste electrode by using wet filter paper.

The limit of detection and limit of quantification were determined for both observed pH values. At pH 6 the limit of detection for the CPE was $2,9 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, for the GCE $4,6 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ and for the UTGE $0,7 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. The ultra-trace graphite electrode has the smallest limit of detection and the glassy carbon electrode has the largest. At pH 12 was the limit of detection for the CPE $12,2 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, for the GCE $8,5 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ and for the UTGE $9,2 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. The glassy carbon electrode had the smallest detection limit at this pH value and the carbon paste electrode has the largest detection limit. The values of the correlation coefficients were small and the values of the sections were large, which was probably due to the difficult evaluation due to the shape of the measured curves.

Obsah

Seznam použitých zkratk	7
1 Cíl práce	8
2 Teoretická část	9
2.1 Desmedipham	9
2.1.1 Fyzikálně chemické vlastnosti	9
2.1.2 Využití	9
2.1.3 Stanovení desmediphamu	10
2.2 Uhlíkové elektrody	10
2.2.1 Elektroda ze skelného uhlíku (GCE)	11
2.2.2 Uhlíková pastová elektroda (CPE)	11
2.2.3 Elektroda z ultra čistého grafitu (UTGE)	12
3 Experimentální část	13
3.1 Použitá aparatura	13
3.1.1 Voltmetrie	13
3.1.2 pH metr	13
3.2 Pracovní postupy a chemikálie	13
3.2.1 Příprava Brittonova – Robinsonova (BR) pufru	13
3.2.2 Příprava zásobního roztoku	13
3.2.3 Příprava uhlíkové pastové elektrody	14
3.2.4 Podmínky voltametrického měření	14
4 Výsledky a diskuse	15
4.1 Vliv pH	15
4.2 Pasivace elektrody	21
4.2.1 pH6	21
4.2.2 pH12	25
4.3 Opakovatelnost měření	30
4.4 Kalibrační závislost	31
4.4.1 pH 6	31
4.4.2 pH 12	35
5 Závěr	39
6 Literatura	40

Seznam použitých zkratk

BR pufr	Brittonův-Robinsonův pufr
c	koncentrace [$\mu\text{mol/l}$]
C.A.S.	Chemical Abstract Services
CPE	uhlíková pastová elektroda
CV	cyklická voltametrie
DAD	detektor diodového pole
E	potenciál [mV]
ECD	detektor elektronového záchytu
GCE	elektroda ze skelného uhlíku
HPLC	vysokoučinná kapalinová chromatografie
I	proud [nA]
LD ₅₀	střední smrtelná dávka
LOD	mez detekce
LOQ	mez stanovitelnosti
MS	hmotnostní spektrometrie
pH	vodíkový exponent
PVC	polyvinylchlorid
R ²	koeficient determinace
s	směrodatná odchylka [nA/mV]
s_r	relativní směrodatná odchylka [%]
UTGE	elektroda z ultra čistého grafitu
UV/VIS	spektrofotometrie v ultrafialové a viditelné oblasti

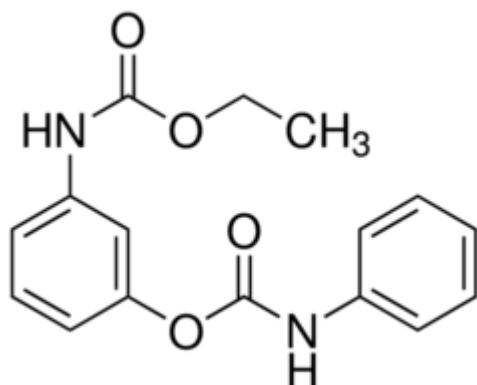
1 Cíl práce

Cílem této bakalářské práce je studium stanovení desmediphamu (ethyl[3-[[[(phenylamino)carbonyl]oxy]phenyl]carbamate), látky používané jako postemergentní pesticid, za použití různých uhlíkových elektrod metodou cyklické voltametrie a porovnání takto získaných výsledků. Mezi použité elektrody patří uhlíková pastová elektroda (CPE), elektroda na skelném uhlíku (GCE) a elektroda z ultra čistého grafitu (UTGE).

2 Teoretická část

2.1 Desmedipham

Strukturní vzorec:



Sumární vzorec: $C_{16}H_{16}N_2O_4$

C.A.S. jméno: ethyl [3-[[[(phenylamino)carbonyl]oxy]phenyl]carbamate

C.A.S. číslo: 13684-56-5

2.1.1 Fyzikálně chemické vlastnosti

Desmedipham je bezbarvá krystalická látka¹. Jeho rozpustnost ve vodě při 20 °C je 5,6 $mg \cdot l^{-1}$. Je dobře rozpustný v organických rozpouštědlech, jako je hexan (20 $mg \cdot l^{-1}$), toluen (1200 $mg \cdot l^{-1}$), methanol (187000 $mg \cdot l^{-1}$) a aceton (285000 $mg \cdot l^{-1}$)^{cit.2}, ale je méně rozpustný například v benzenu³. Taje při 120 °C. Jeho relativní molekulová hmotnost je 300,31 $g \cdot mol^{-1}$. Jeho tlak par při 20 °C je $4 \cdot 10^{-5}$ mPa^{cit.2}. Jedná se o uměle syntetizovanou látku⁴. Desmedipham je relativně stálý na vzduchu a světle².

2.1.2 Využití

Desmedipham byl znám od roku 1969 a je používán jako herbicid¹. Je povolený Evropskou unií⁵ a využíván pro své účinky v zemědělství pro kontrolu růstu plevelů, jako je například laskavec, rostliny z čeledi lilkovitých či ptačinec³, především při pěstování cukrové řepy. Je prakticky netoxický pro savce a ptáky ($LD_{50} > 2000$ $mg \cdot kg^{-1}$ pro krysou a křepelku)². Pro vodní živočichy se používané koncentrace v zemědělství pohybují v prahové oblasti toxicity, ve vyšší koncentraci může být brán jako vodní polutant. Není toxický pro člověka, pouze při dlouhodobém vystavení (24 - 48 hodin) při vysoké koncentraci mohou nastat lehké

zdravotní problémy, jako je například zrychlené dýchání¹. V průmyslu je desmedipham znám převážně jako Betanal či Betanex⁴.

2.1.3 Stanovení desmediphamu

Pro stanovení desmediphamu se nejčastěji využívá vysokoúčinná kapalinová chromatografie s hmotnostní detekcí (HPLC-MS)^{6,7}. Jedná se o velmi rychlé a přesné stanovení. Využívá se také vysokoúčinná kapalinová chromatografie s detekcí v ultrafialové oblasti (HPLC-UV)³ nebo detekcí diodového pole (HPLC-DAD)⁸. Tato metoda je vhodná pro stanovení desmediphamu v půdě⁷ a rostlinách³. Pro vodné vzorky se používá kapalinová chromatografie s elektrochemickou detekcí⁹. Další metodou používanou pro stanovení desmediphamu je plynová chromatografie. Často je využívána při detekci v rostlinách. Pro stanovení touto metodou se často využívá detektor elektronového záhytu (ECD)¹⁰.

Dále se může použít dnes ne již často používaná Kjeldahlova metoda pro stanovení dusíku³. Pro stanovení desmediphamu ve vzduchu se často používá gravimetrie¹.

Pro stanovení desmediphamu mohou být využity také elektrochemické metody. Elektrochemické stanovení desmediphamu bylo provedeno v říčních vodách za pomoci microarray grafitové elektrody metodou kapalinové chromatografie s amperometrickou a voltametrickou detekcí v rozsahu potenciálů -0,2 až 1,3 V^{cit.11}.

2.2 Uhlíkové elektrody

Uhlíkové elektrody se připravují z různých forem uhlíku, tyto formy se liší svými vlastnostmi. Používané druhy uhlíku jsou například uhlíková pěna, uhlíkové nanotrubičky, skelný uhlík, uhlíková pasta, uhlíkové vlákno, částice grafitu, uhlíkové filmy nebo jiné materiály podobné uhlíku užívané samostatně nebo společně s kapalným či tuhým pomocným materiálem (teflon, vinylacetát, polyester, polyethylen, PVC atd.)^{12,13}. Uhlíkové elektrody jsou běžně používané v elektroanalytických metodách ke stanovení organických i anorganických analytů ve vodných i nevodných prostředích¹⁴. Pořizovací cena uhlíkových elektrod je nízká a proto se běžně používají v obchodním měřítku. Jsou málo náchylné k oxidaci povrchu¹⁵, jsou chemicky netečné¹², stabilní a mají dlouhou životnost¹⁶. Převážnou většinu uhlíkových elektrod je možné používat v pozitivních i negativních potenciálových oblastech¹⁶. Mezi nevýhody těchto elektrod patří především problémy způsobené častými změnami kvality jejich povrchu. Elektrody se mohou v průběhu měření pokrývat různými naadsorbovanými látkami z analyzovaného roztoku, tím se blokuje aktivní povrch elektrody, což má za následek hůře reprodukovatelné výsledky. Pro lepší reprodukovatelnost měření je

nutné elektrody vhodně ošetřit. Čištění může být mechanické (broušení, leštění různými brusnými pastami), chemické (pomocí kyselin – chromsírová a dusičná kyselina) a elektrochemické čištění cyklickou polarizací elektrody v určitém potenciálovém rozsahu, který způsobí desorpci nečistot^{12,15}.

2.2.1 Elektroda ze skelného uhlíku (GCE)

Nejběžněji používanou uhlíkovou elektrodou je elektroda ze skelného uhlíku (GCE). Tato elektroda se připravuje z polymerních fenol-formaldehydových pryskyřic karbonizací v inertní¹⁷. Karbonizace je prováděna velmi pomalu a teplota se zvyšuje v rozmezí 300 – 1200 °C, aby došlo k eliminaci kyslíku, dusíku a vodíku¹⁸. Měření mohou být prováděna ve vodných i nevodných prostředích¹⁹. Elektroda ze skelného uhlíku se od ostatních uhlíkových elektrod liší svou strukturou¹⁷. Skelný uhlík má výborné mechanické a elektrické vlastnosti je chemicky inertní a má široké potenciálové okno oproti ostatním uhlíkovým elektrodám. Díky nízké pórovitosti se povrch GCE elektrody dá vyleštit do zrcadlového lesku, čímž je její povrch dobře definovaný¹⁸. Nevýhodou elektrody ze skelného uhlíku je její vyšší cena.

2.2.2 Uhlíková pastová elektroda (CPE)

Uhlíková pastová elektroda patří do skupiny běžných uhlíkových a zároveň se řadí do zvláštní skupiny heterogenních uhlíkových elektrod^{20,21}.

První zmínka o uhlíkové pastové elektrodě je v roce 1958, kdy R. N. Adams²² zjistil, že vhodný materiál pro elektrodu se zajímavými elektrochemickými vlastnostmi je hustší směs práškového uhlíku s vhodnou pastovou kapalinou. Tato směs uhlíkového prášku a vhodné pastové kapaliny vyplňuje elektrodové pouzdro²⁰. Elektrodová pouzdra jsou vyráběna z polyethylenu či teflonu s vnitřním kovovým pístem, díky kterému je možné po měření pastu jednoduše vytlačit a otřít před dalším měřením, čímž dojde k obnovení povrchu elektrody²³. Jako uhlíkový prášek se dá využít například grafit nebo mikročástice skelného uhlíku. Obě tyto formy uhlíku splňují základní požadavky, tedy mají stejnou velikost částic, vysokou čistotu a nízkou absorpční schopnost²¹. Jako pastové kapaliny se používají nejčastěji chemicky inertní, elektrochemicky inaktivní a málo těkavé látky, jako například minerální, silikonový a parafinový olej²⁰.

Uhlíková pastová elektroda má široké potenciálové okno od -1,3 až do 1,4 V^{cit.21} a díky přítomnosti pastovací kapaliny jsou hodnoty zbytkových proudů nízké²⁰. Ohmický odpor uhlíkové pasty se pohybuje kolem 10 Ω, díky čemuž indikační čidla poskytují rychlou odezvu a stabilní signál²⁴. Mezi výhody uhlíkové pastové elektrody patří snadné používání a nízké

pořizovací náklady. Největší výhodou je jednoduchá modifikovatelnost. Můžeme použít nejen grafit, ale též různé modifikace uhlíku. Takovými modifikacemi mohou být nanotrubičky, mikrokuličky skelného uhlíku a jiné materiály. Další možnosti, jak modifikovat uhlíkovou plastovou elektrodu, je přidat k uhlíkovému prášku třetí složku, která změní chemické vlastnosti pasty. Mohou to být například zeolity nebo nanočástice¹⁴. Naopak mezi negativa patří naadsorbovaný kyslík v pastě, který působí rušivě v oblasti katodických potenciálů a omezená reprodukovatelnost otírání, daná definovaným povrchem uhlíkové pasty, způsobem otěru a nízkou mechanickou odolností elektrodového těla. Nižší stabilita pasty ve vzorcích organického rozpouštědla lze řešit použitím mikrokuliček skelného uhlíku namísto uhlíku práškového²⁵.

2.2.3 Elektroda z ultra čistého grafitu (UTGE)

Válec elektrody je tvořen z grafitu napuštěného epoxidovou pryskyřicí, která se potom lepí do polyetheretherketonu²⁶. Výhody tohoto materiálu spočívají v tom, že může být díky své měkkosti snadno oleštěn a jednotný povrch elektrody zaručuje opakovatelné výsledky²⁷. Podobně jako pastové elektrody se tato elektroda chová jako pole mikroelektrod²⁶. V porovnání s uhlíkovou pastovou elektrodou lze z literatury vyčíst, že má téměř 3x nižší citlivost při stanovení acykloviru v lidské moči²⁸. Elektroda z ultra čistého grafitu se dá také modifikovat, ovšem na rozdíl od pastové elektrody jen povrchově, například uhlíkovými nanovláknami nebo grafenovými nanodestičkami²⁷.

3 Experimentální část

3.1 Použitá aparatura

3.1.1 Voltametrie

Pro voltametrická měření byla použita aparatura Eco-Tribo Polarograph ovládaná softwarem PolarPro verze 5.1 (Polaro-Sensors, Praha, ČR). Bylo použito tříelektrodové zapojení, kdy jako pomocná elektroda byla použita platinová plíšková elektroda, jako referentní elektroda byla použita argenchloridová elektroda ($3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ KCl}$) a jako pracovní elektrodu byly postupně použity uhlíková pastová elektroda (CPE) v teflonovém těle s kruhovou aktivní plochou o průměru 2 mm, elektroda ze skelného uhlíku (GCE) o průměru disku 3 mm (Metrohm) a elektroda z ultračistého grafitu (UTGE) s průměrem disku 2 mm (Metrohm).

3.1.2 pH metr

Pro měření pH byl použit pH meter 3510 (Jenway, UK) s kombinovanou skleněnou elektrodou (Jenway, UK).

3.2 Pracovní postupy a chemikálie

3.2.1 Příprava Brittonova – Robinsonova (BR) pufru

BR pufr byl připraven smísením kyselé složky a zásadité složky. Kyselá složka obsahovala kyselinu boritou (99,5%, Lachema Brno, ČR), kyselinu fosforečnou (85%, $\rho = 1,71 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$, Lachema Brno, ČR) a kyselinu octovou (99,8%, $\rho = 1,05 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$, Lach-Ner Neratovice, ČR) o koncentraci každé kyseliny $0,04 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Zásaditá složka obsahovala hydroxid sodný (Lach-Ner Neratovice, ČR) o koncentraci $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. BR pufr o určitém pH byl připraven vždy těsně před použitím za použití pH metru.

3.2.2 Příprava zásobního roztoku

Zásobní roztok desmediphamu (99%, Sigma-Aldrich, Švýcarsko) o koncentraci $1\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ byl připraven rozpuštěním přesně odváženého množství látky, předem zváženého na analytických vahách, v methanolu (Merck, Německo). Roztoky použité pro voltametrické měření byly připraveny odpipetováním potřebného množství zásobního roztoku do odměrné baňky a doplněním po rysku BR pufrům o příslušném pH. Všechny roztoky byly uchovávány ve tmě v lednici při teplotě $5 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.3 Příprava uhlíkové pastové elektrody

Pasta pro uhlíkovou pastovou elektrodu byla připravena smísením 250 mg mikrokuliček skelného uhlíku o průměru 0,4 - 12 μm (Alpha Aesar, USA) a 100 μl minerálního oleje (Fluka Biochemika, Švýcarsko). Směs byla několik minut homogenizována v třecí misce pomocí tlučky. Uhlíková pasta byla vpravena do zásobníku elektrodového pouzdra důkladným pēchováním. Elektroda naplněná čerstvou pastou se ponechala na 24 hodin ustálit.

3.2.4 Podmínky voltametrického měření

Elektrochemické chování desmediphamu bylo sledováno metodou cyklické voltametrie. Cyklická voltametrie byla měřena s rychlostí skenu 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Měření bylo prováděno v rozsahu potenciálů od -200 až 1500 mV. Všechna měření byla provedena třikrát, není-li uvedeno jinak. Povrch pracovní uhlíkové pastové elektrody byl obnovován po každém měření pomocí navlhčeného filtračního papíru. Povrch elektrody ze skelného uhlíku a elektrody z ultra čistého grafitu byl obnovován po každém měření leštěním na alumině o velikosti částic 0,5 μm .

4 Výsledky a diskuse

4.1 Vliv pH

Při měření cyklickou voltametrií hraje důležitou roli hodnota pH. Velikost odezvy elektrody se může při různém pH značně lišit, proto byla provedena série měření, při kterém měl BR pufr různé hodnoty pH, konkrétně 2, 4, 6, 8, 10 a 12. K měření byl použit roztok desmediphamu o koncentraci $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v BR pufru daného pH.

Naměřené voltamogramy pro všechny tři elektrody jsou na obrázcích 1, 2 a 3. Na voltamogramech můžeme pozorovat tři druhy píků. Hlavní pík, v závislosti proudu a potenciálu označený jako E_2 a I_2 , pík vzniklý dělením hlavního píku, v závislosti proudu a potenciálu označený jako E_3 a I_3 a samostatný druhý pík, v závislosti proudu a potenciálu označený jako E_1 a I_1 .

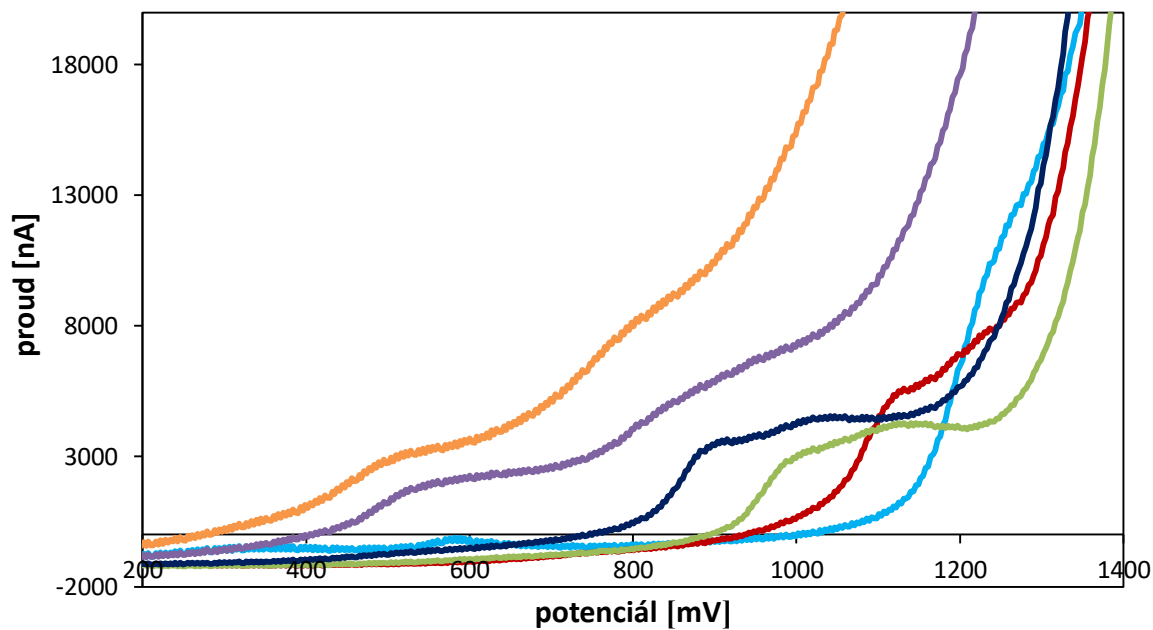
Pík vzniklý dělením hlavního píku se objevuje obecně spíše u kyselých pH, konkrétně u uhlíkové pastové elektrody náznakově v oblasti pH 4 a pak již jasně při pH 6 a 8, u elektrody ze skelného uhlíku v oblasti pH 2 a 4 a u elektrody z ultra čistého grafitu se pík objevuje v oblasti pH 4 a 6. Tento pík se vždy nachází ve vyšších potenciálech než hlavní pík.

Mimoto pozorujeme v oblasti zásaditých pH přítomnost dalšího píku, objevujícího se při nižších potenciálech. U uhlíkové pastové elektrody jej pozorujeme v oblasti pH 10 a 12. U obou zbývajících elektrod pozorujeme tento druhý pík v oblasti pH 8, 10 a 12.

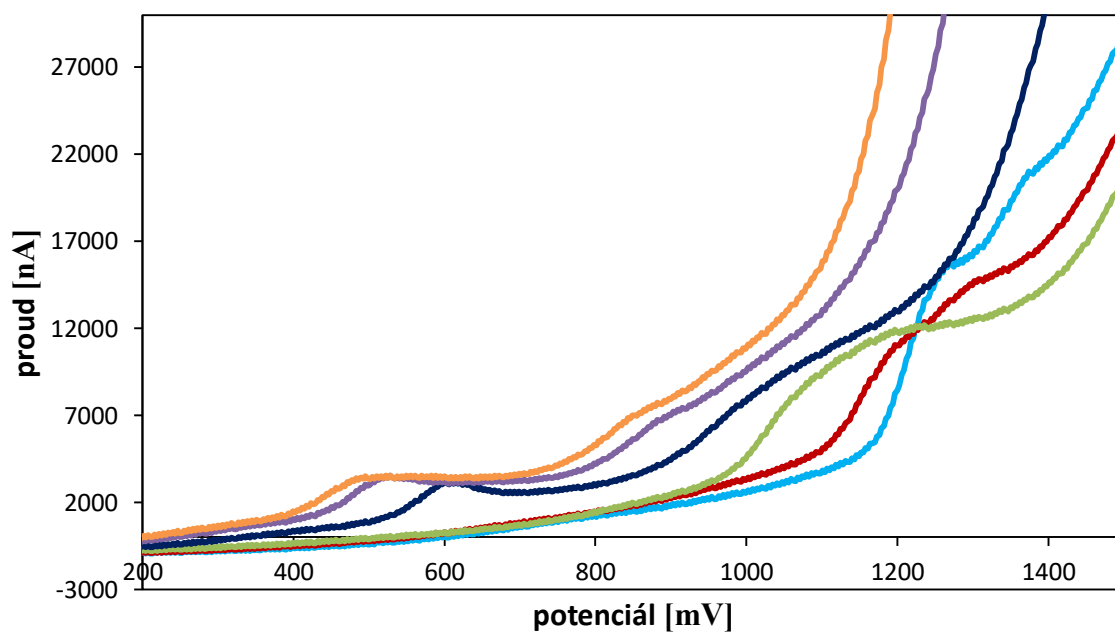
Voltamogramy naměřené elektrodou ze skelného uhlíku a elektrodou z ultra čistého grafitu jsou si velmi podobné, což vypovídá o podobných vlastnostech měření těchto elektrod.

Závislost proudu na pH pro všechny elektrody je ukázána na obrázcích 4, 5 a 6. Závislost potenciálu na pH pro všechny elektrody je na obrázcích 7, 8 a 9. Ze získaných voltamogramů je zřejmý posun píků po potenciálové ose se zvětšujícím se pH směrem k nižším potenciálům, obdobně u měření všemi třemi elektrodami. Závislost proudu na pH pro uhlíkovou pastovou elektrodu má charakter paraboly, kdy v oblasti od pH 2 až 6 strmě klesá, v oblasti od pH 6 až 10 se mění pouze nepatrně a v oblasti od pH 10 až 12 strmě stoupá. V případě elektrody ze skelného uhlíku a elektrody z ultra čistého grafitu má závislost charakter klesající, až na výkyv v oblasti od pH 4 až 6 pro GCE.

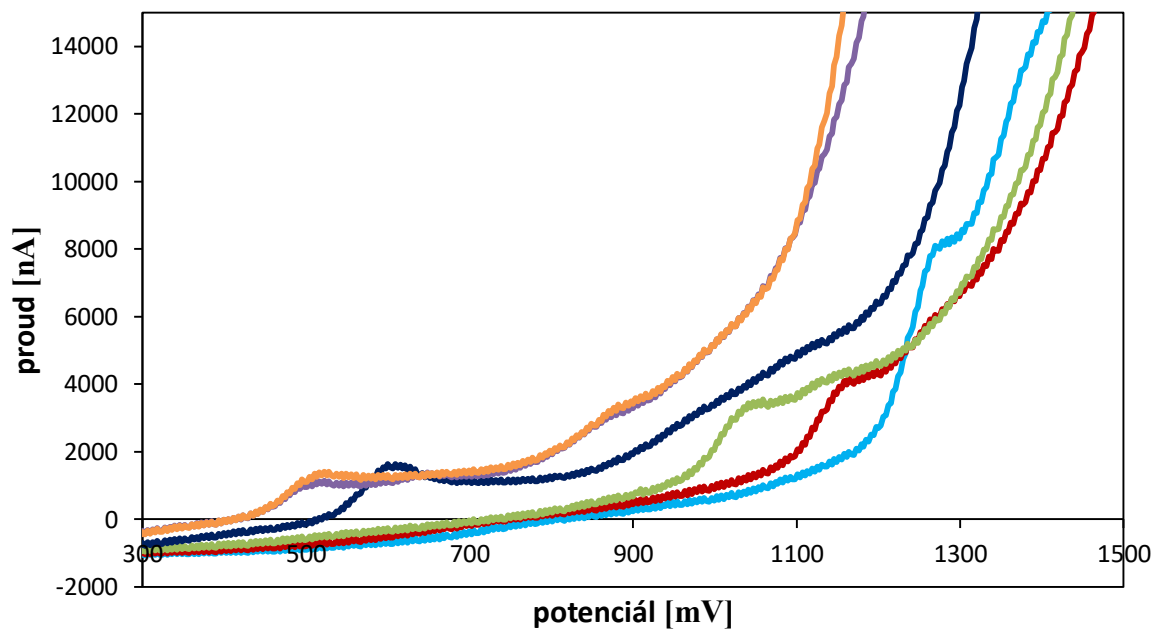
Pro následující měření bylo po vyhodnocení voltamogramů a závislostí potenciálu a proudu na pH zvoleno pH 6, kde je u všech elektrod vyvinuta dvojice píků a pH 12, při kterém je nejlépe možné pozorovat pík 1.



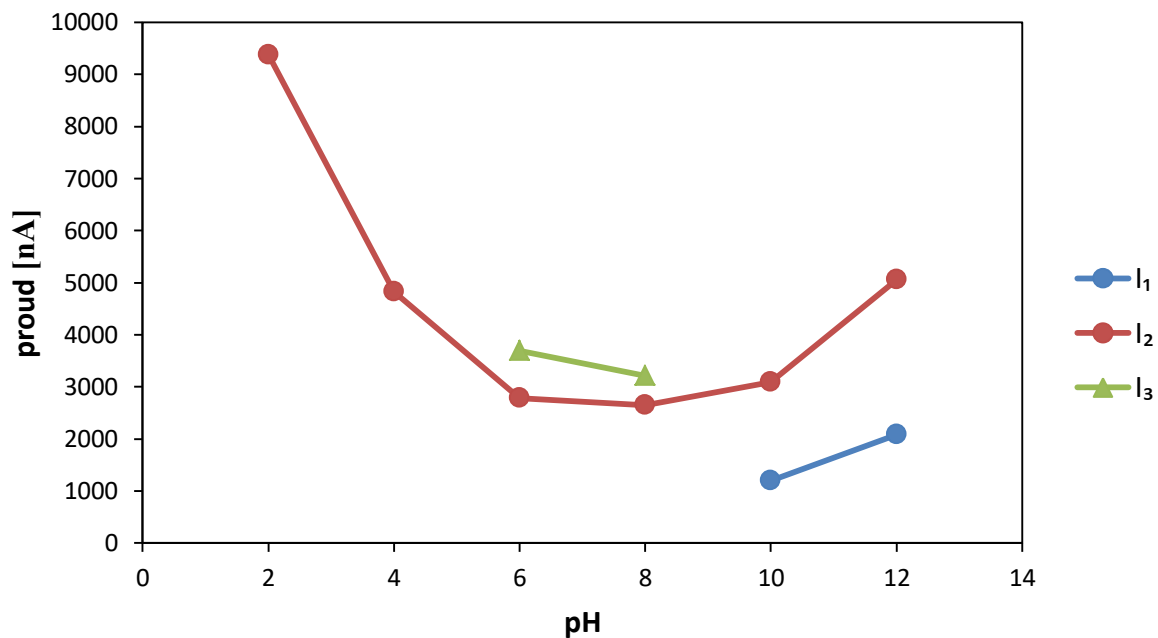
Obrázek 1. Voltamogramy desmediphamu pro pH 2 (světle modrá), 4 (červená), 6 (zelená), 8 (tmavě modrá), 10 (fialová) a 12 (oranžová). Koncentrace desmediphamu je $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Jako elektrolyt je použit BR pufr. Měřeno technikou CV na CPE.



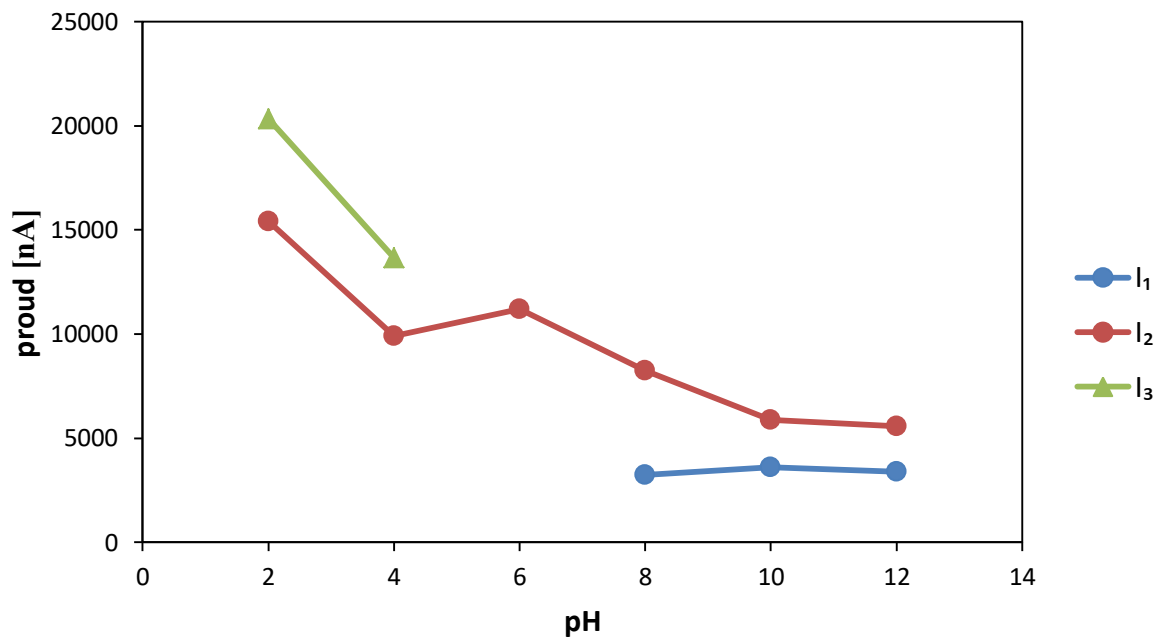
Obrázek 2. Voltamogramy desmediphamu pro pH 2 (světle modrá), 4 (červená), 6 (zelená), 8 (tmavě modrá), 10 (fialová) a 12 (oranžová). Koncentrace desmediphamu je $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Jako elektrolyt je použit BR pufr. Měřeno technikou CV na GCE.



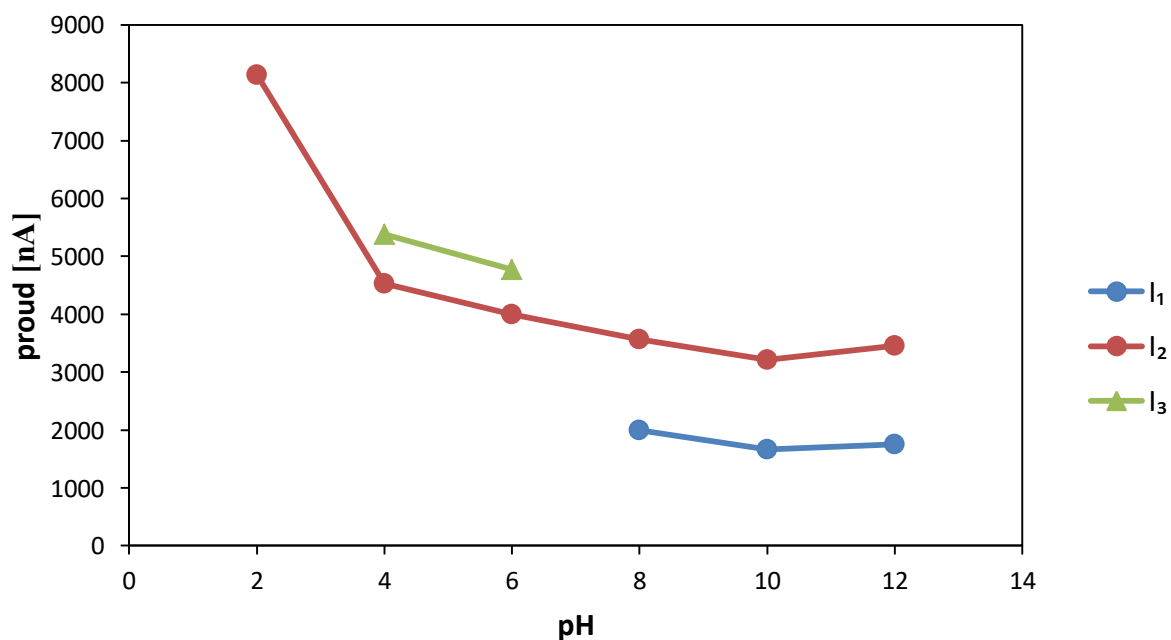
Obrázek 3. Voltamogramy desmediphamu pro pH 2 (světle modrá), 4 (červená), 6 (zelená), 8 (tmavě modrá), 10 (fialová) a 12 (oranžová). Koncentrace desmediphamu je $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Jako elektrolyt je použit BR pufr. Měřeno technikou CV na UTGE.



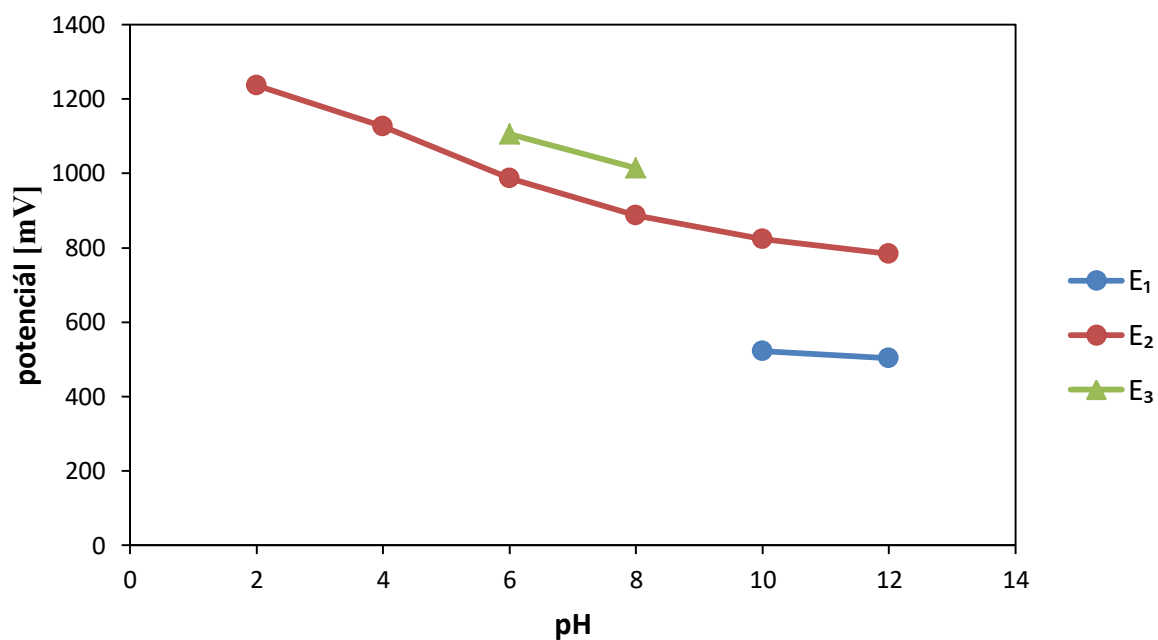
Obrázek 4. Závislost velikosti proudové odezvy desmediphamu (I_1 až I_3) na pH 2, 4, 6, 8, 10 a 12. Koncentrace desmediphamu je $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Jako elektrolyt je použit BR pufr. Měřeno technikou CV na CPE.



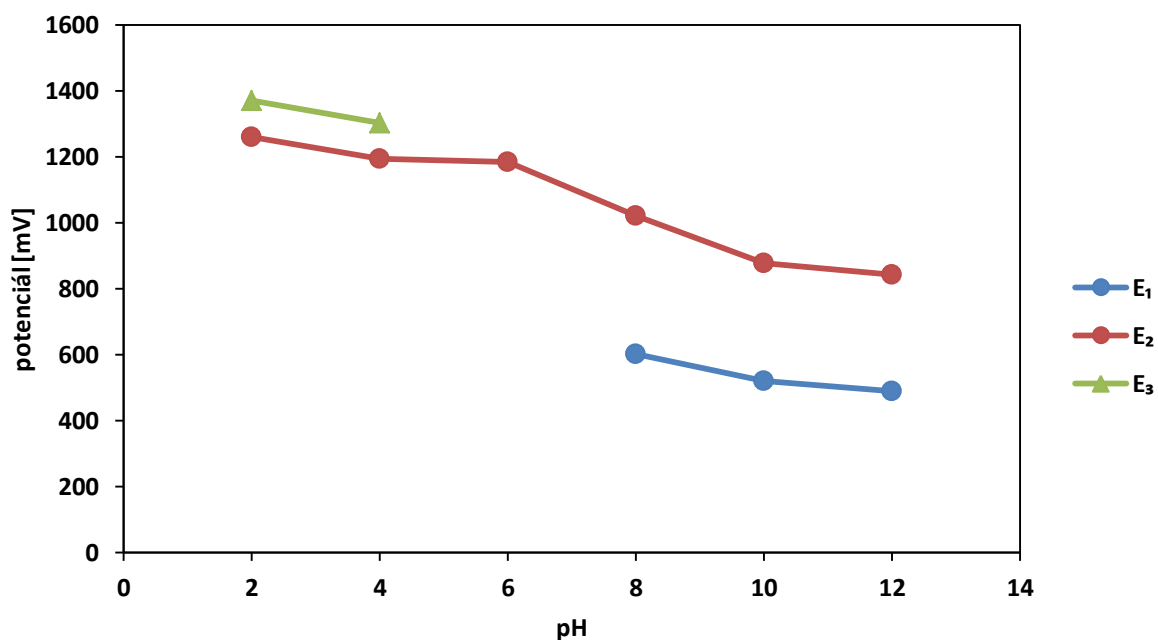
Obrázek 5. Závislost velikosti proudové odezvy desmediphamu (I_1 až I_3) na pH 2, 4, 6, 8, 10 a 12. Koncentrace desmediphamu je $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Jako elektrolyt je použit BR pufr. Měřeno technikou CV na GCE.



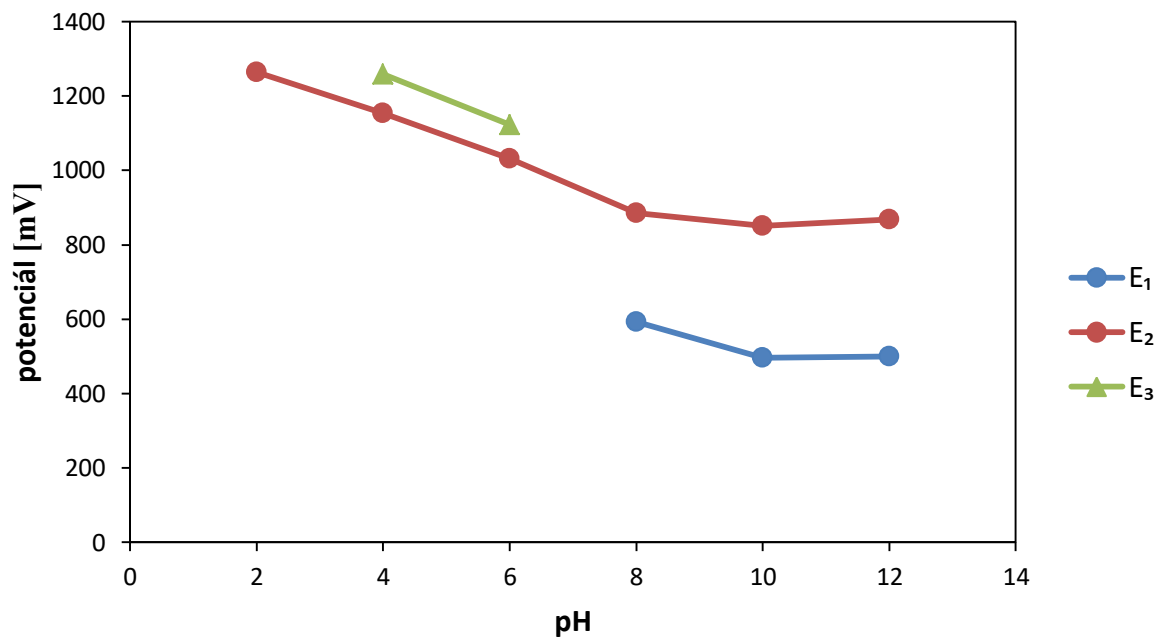
Obrázek 6. Závislost velikosti proudové odezvy desmediphamu (I_1 až I_3) na pH 2, 4, 6, 8, 10 a 12. Koncentrace desmediphamu je $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Jako elektrolyt je použit BR pufr. Měřeno technikou CV na UTGE.



Obrázek 7. Závislost maximální proudové odezvy (E_1 až E_3) na pH 2, 4, 6, 8, 10 a 12. Koncentrace desmediphamu je $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Jako elektrolyt je použit BR pufr. Měřeno technikou CV na CPE.



Obrázek 8. Závislost maximální proudové odezvy (E_1 až E_3) na pH 2, 4, 6, 8, 10 a 12. Koncentrace desmediphamu je $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Jako elektrolyt je použit BR pufr. Měřeno technikou CV na GCE.



Obrázek 9. Závislost maximální proudové odezvy (E_1 až E_3) na pH 2, 4, 6, 8, 10 a 12. Koncentrace desmediphamu je $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Jako elektrolyt je použit BR pufr. Měřeno technikou CV na UTGE.

4.2 Pasivace elektrody

Pro zjištění míry pasivace elektrod produkty elektrodových reakcí bylo provedeno deset opakovaných měření bez obnovování povrchu pracovní elektrody při pH 6 a 12 základního elektrolytu. K tomuto účelu byl opět použit $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztok desmediphamu. Mezi měřeními byl roztok 20 s promíchán kvůli zajištění transportu analytu k povrchu elektrody.

4.2.1 pH6

Naměřené voltamogramy pro všechny elektrody v prostředí BR pufru o pH 6 jsou uvedeny na obrázcích 10, 11 a 12. Závislost proudu na číslu měření pro elektrodu ze skelného uhlíku a pro elektrodu z ultra čistého grafitu lze pozorovat na obrázcích 13 a 14, pro uhlíkovou pastovou elektrodu, kvůli zmenšování potenciálového okna se zvyšujícím číslem měření, nebylo možné tuto závislost správně vyhodnotit.

Na počátku měření je všemi elektrodami zaznamenán jeden pík. Tento pík má stálý potenciál a v průběhu měření všemi elektrodami se mění pouze jeho velikost a to tak, že se zmenšuje. V případě elektrody ze skelného uhlíku a elektrody z ultra čistého grafitu velikost píku zpočátku rychle klesá, ale poté klesání zpomaluje. Pík je na konci desátého měření stále viditelný pro měření oběma elektrodami. U uhlíkové pastové elektrody se pík rovnoměrně zmenšuje a těsně před posledním měřením úplně vymizí.

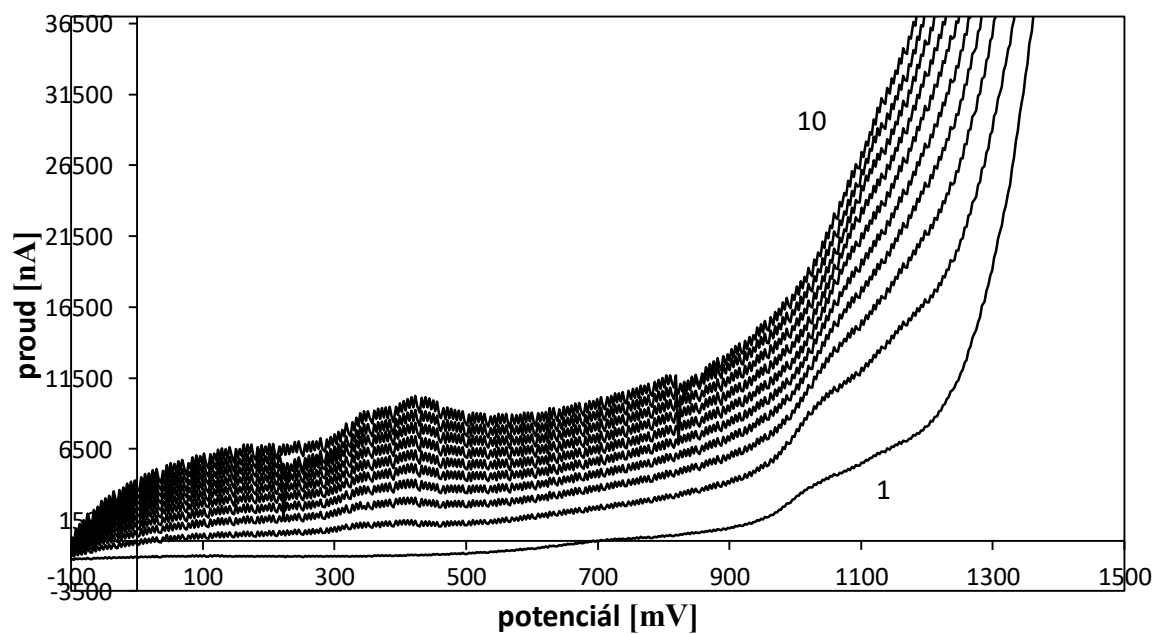
Při druhém měření uhlíkovou pastovou elektrodou se v oblasti nízkých potenciálů objevuje druhý pík. Od svého objevení má tento pík stálý potenciál, ale se zvyšujícím se číslem měření se zvětšuje. Tento pík vznikl pravděpodobně interakcí analytu s oxidačními produkty nahromaděnými na povrchu elektrody.

Velikost potenciálového okna na počátku měření byla pro uhlíkovou pastovou elektrodu větší než pro druhé dvě elektrody, které měly velikosti potenciálových oken přibližně stejné. V průběhu měření se potenciálové okno pro uhlíkovou pastovou elektrodu zmenšuje a pro druhé dvě zvětšuje, přičemž zvětšení pro elektrodu ze skelného uhlíku je větší než pro elektrodu z ultra čistého grafitu.

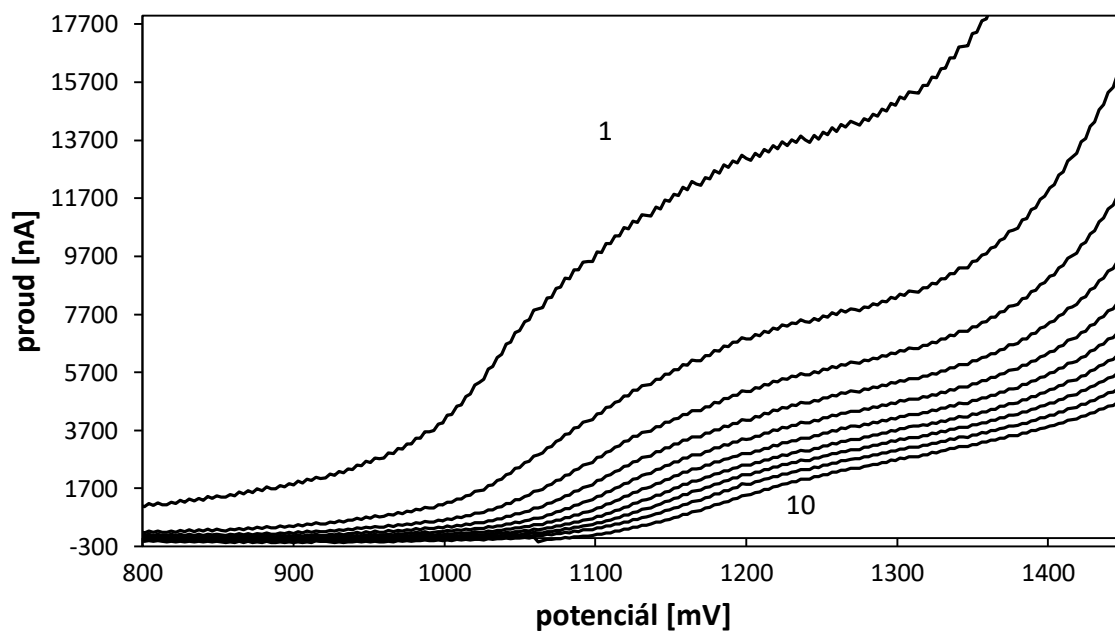
V průběhu měření se změnilo i proudové pozadí pro všechny elektrody. Pro uhlíkovou pastovou elektrodu je vidět znatelný nárůst proudového pozadí, spojený s výrazným zvýšením šumu. Naopak pro druhé dvě elektrody se dá pozorovat snížení proudového pozadí. Snížení je menší pro elektrodu z ultra čistého grafitu než pro elektrodu ze skelného uhlíku.

Měření dokázalo, že dochází k pasivaci všech elektrod. Povrch elektrody musí být tedy obnovován po každém měření. Největší míru pasivace měla uhlíková pastová elektroda, kde těsně před desátým měřením došlo k vymizení analytu. U druhých dvou elektrod měla

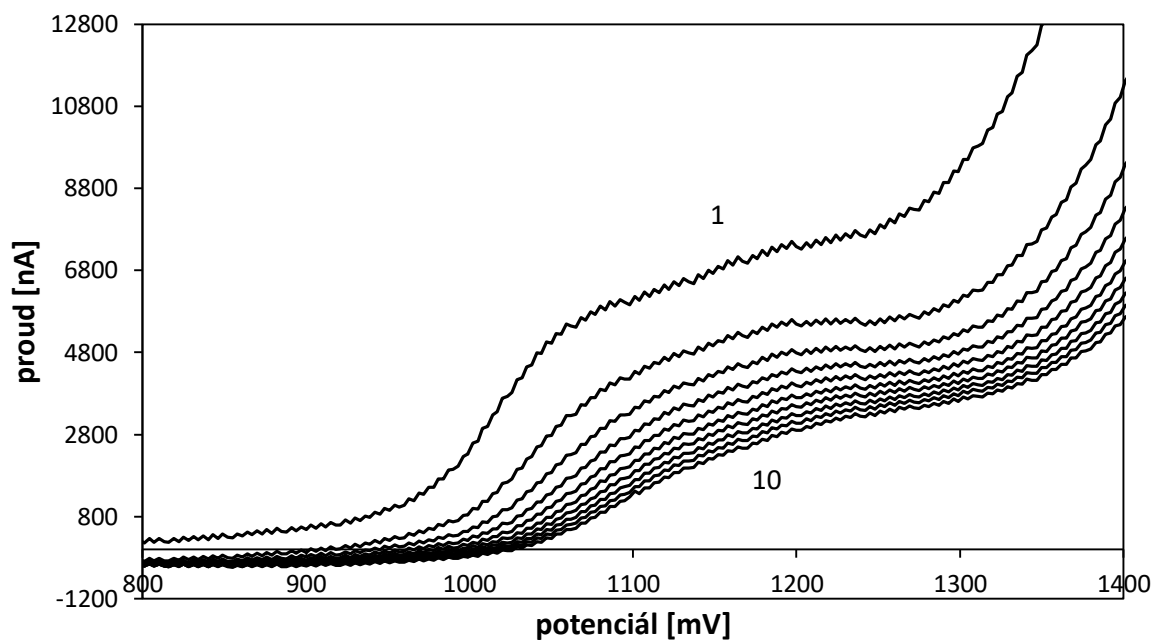
větší míru pasivace elektroda ze skelného uhlíku, kde analyt vymizel rychleji než u elektrody z ultra čistého grafitu.



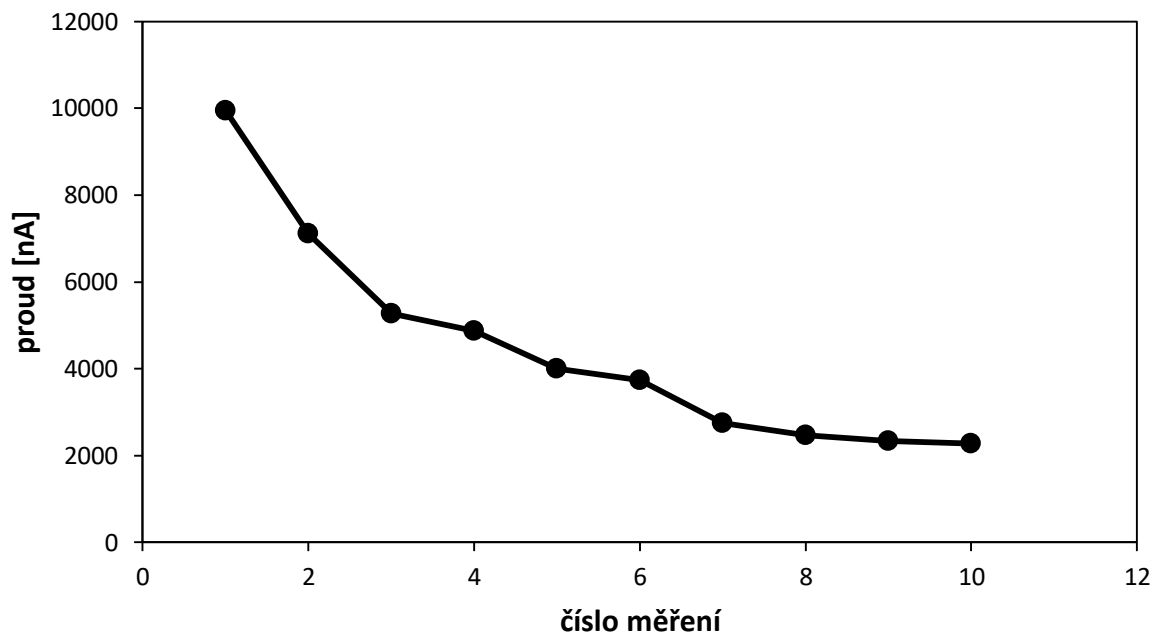
Obrázek 10. Voltamogramy desmediphamu měřené 10x bez obnovování povrchu elektrody. Koncentrace desmediphamu je $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v prostředí BR pufru o pH 6. Číslo křivky odpovídá pořadí měření. Měřeno technikou CV na CPE.



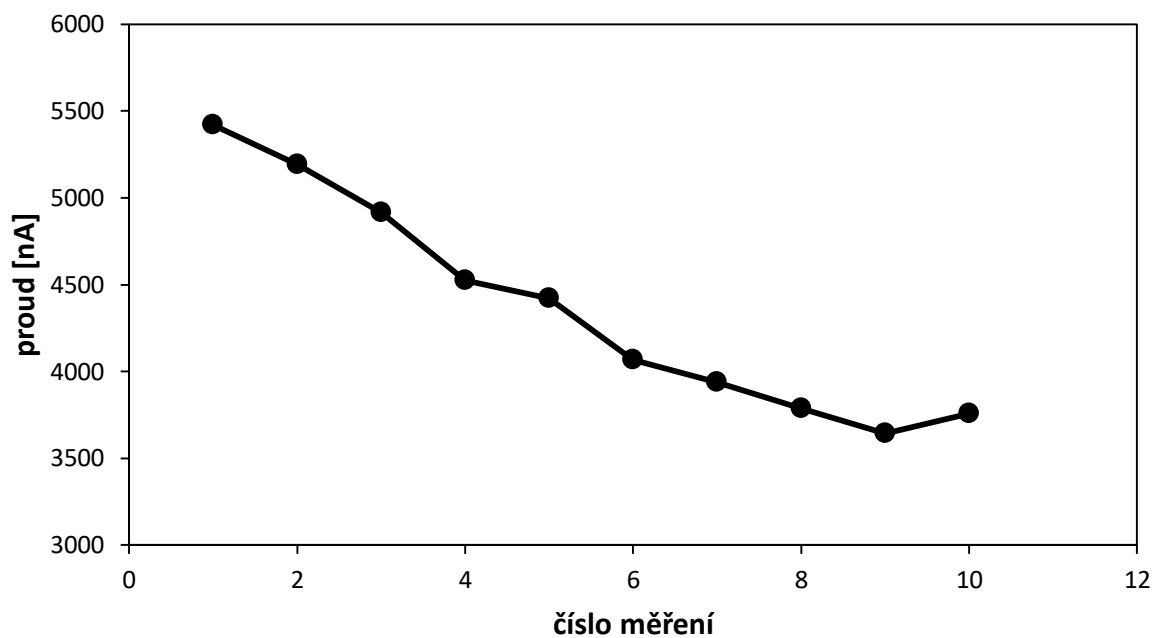
Obrázek 11. Voltamogramy desmediphamu měřené 10x bez obnovování povrchu elektrody. Koncentrace desmediphamu je $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v prostředí BR pufru o pH 6. Číslo křivky odpovídá pořadí měření. Měřeno technikou CV na GCE.



Obrázek 12. Voltamogramy desmediphamu měřené 10x bez obnovování povrchu elektrody. Koncentrace desmediphamu je $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v prostředí BR pufru o pH 6. Číslo křivky odpovídá pořadí měření. Měřeno technikou CV na UTGE.



Obrázek 13. Závislost proudové odezvy desmediphamu na počtu opakování měření bez obnovování povrchu elektrody. Koncentrace desmediphamu je $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v prostředí BR pufru o pH 6. Číslo křivky odpovídá pořadí měření. Měřeno technikou CV na GCE.



Obrázek 14. Závislost proudové odezvy desmediphamu na počtu opakování měření bez obnovování povrchu elektrody. Koncentrace desmediphamu je $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v prostředí BR pufru o pH 6. Číslo křivky odpovídá pořadí měření. Měřeno technikou CV na UTGE.

4.2.2 pH12

Naměřené voltamogramy pro všechny elektrody v prostředí BR pufru o pH 12 jsou uvedeny na obrázcích 15, 16 a 17. Závislost proudu na číslu měření pro všechny elektrody lze pozorovat na obrázcích 18, 19 a 20.

Na počátku měření jsou u všech elektrod zaznamenány dva píky. Pík nacházející se v nižší potenciálové oblasti, přibližně okolo 500 mV, se v případě uhlíkové pastové elektrody se zvyšujícím číslem měření lehce zvětšuje a posouvá po potenciálové ose k nižším hodnotám, ale tento posun po potenciálové ose je pouze mezi prvním a druhým měřením. Poté má již konstantní potenciál. V případě druhých dvou elektrod se tento pík zmenšuje a posouvá po potenciálové ose směrem k vyšším hodnotám, ale v případě elektrody ze skelného uhlíku je tento posun daleko větší než v případě elektrody z ultra čistého grafitu. Na rozdíl od první elektrody se posun po potenciálové ose odehrává při všech měřeních. Tento pík byl použit pro vyhodnocení proudové odezvy na číslu měření.

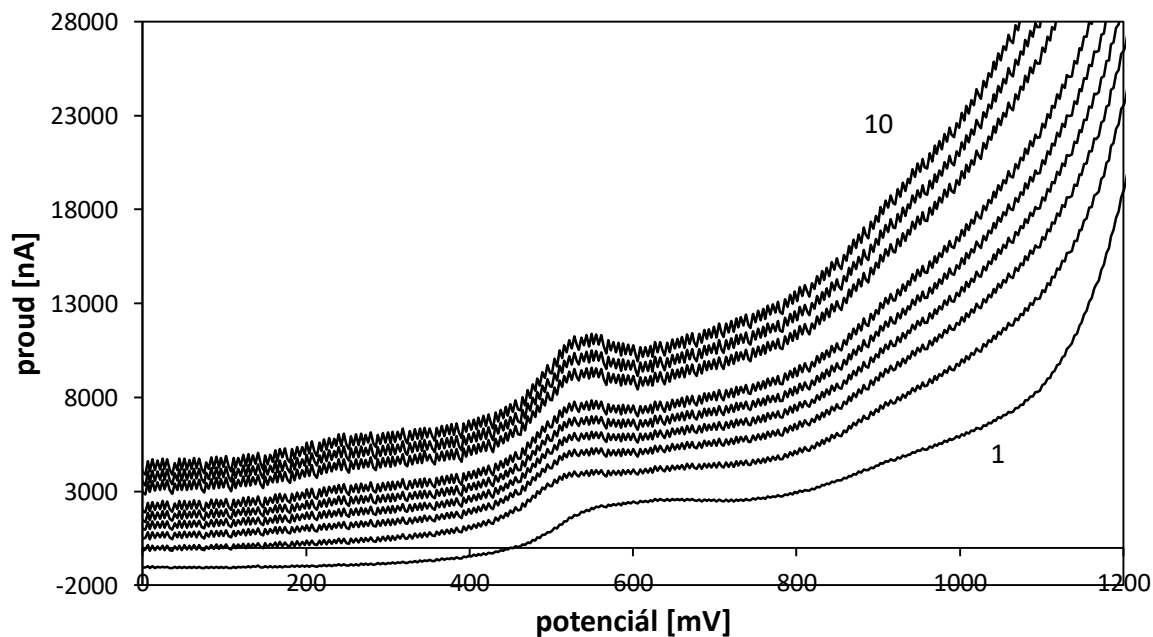
Druhý pík, který se nachází ve vyšší potenciálové oblasti, má stálý potenciál a v průběhu měření všemi elektrodami se mění pouze jeho velikost a to tak, že se zmenšuje. V případě elektrody ze skelného uhlíku a elektrody z ultra čistého grafitu se velikost píku rychle zmenšuje a po prvních čtyřech měřeních úplně vymizí. U uhlíkové pastové elektrody se pík zmenšuje pomalu a v posledním měření je stále viditelný. Tento pík byl použit pro vyhodnocení míry pasivace.

Velikost potenciálového okna na počátku měření byla pro uhlíkovou pastovou elektrodu větší než pro druhé dvě elektrody, které měly velikosti potenciálových oken přibližně stejné. V průběhu měření se potenciálové okno pro uhlíkovou pastovou elektrodu zmenšuje a pro druhé dvě zvětšuje, přičemž zvětšení pro elektrodu ze skelného uhlíku je asi dvakrát větší než pro elektrodu z ultra čistého grafitu.

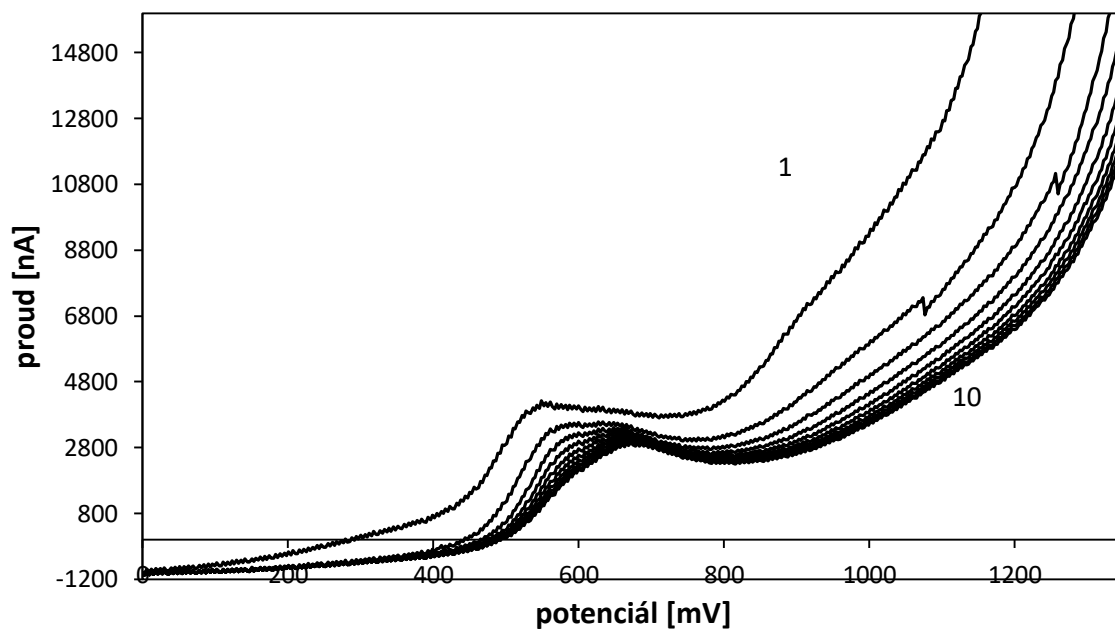
V průběhu měření se změnilo i proudové pozadí pro všechny elektrody. Pro uhlíkovou pastovou elektrodu je vidět znatelný nárůst proudového pozadí. Naopak pro druhé dvě elektrody se dá pozorovat snížení proudového pozadí. Snížení je mnohem menší pro elektrodu z ultra čistého grafitu než pro elektrodu ze skelného uhlíku.

Měření dokázalo, že dochází k pasivaci všech elektrod. Povrch elektrody musí být tedy obnovován po každém měření. Největší míru pasivace mají elektroda ze skelného uhlíku a elektroda z ultra čistého grafitu, kdy analyt prakticky vymizel už po čtyřech měřeních. Rozdílem mezi nimi je změna jejich potenciálového okna a proudového pozadí, kdy elektroda ze skelného uhlíku měla změny vždy přibližně dvojnásobné než elektroda z ultra čistého

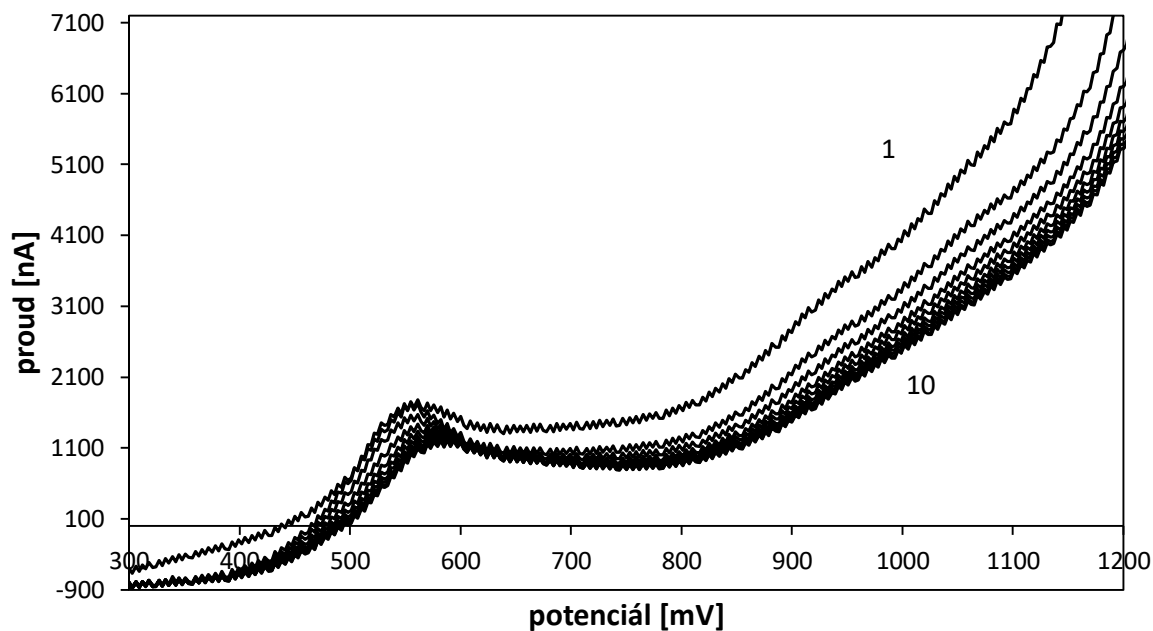
grafitu. U uhlíkové pastové elektrody je míra pasivace nižší než u druhých dvou elektrod. Analyt se po deseti měřeních stále dá detekovat.



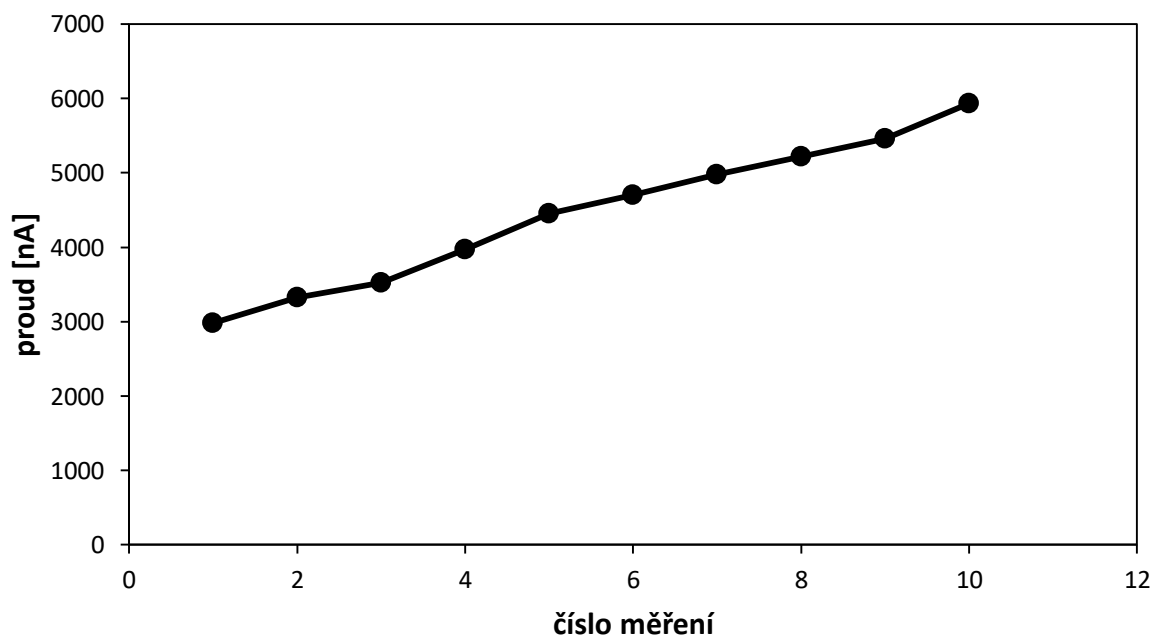
Obrázek 15. Voltamogramy desmediphamu měřené 10x bez obnovování povrchu elektrody. Koncentrace desmediphamu je $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v prostředí BR pufru o pH 12. Číslo křivky odpovídá pořadí měření. Měřeno technikou CV na CPE.



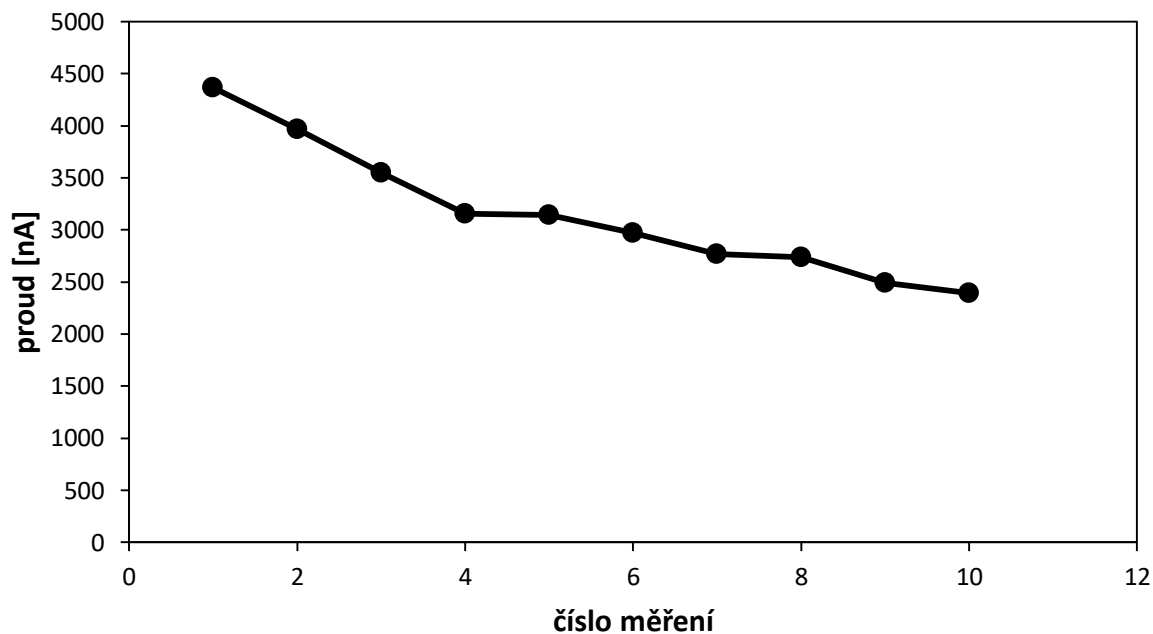
Obrázek 16. Voltamogramy desmediphamu měřené 10x bez obnovování povrchu elektrody. Koncentrace desmediphamu je $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v prostředí BR pufru o pH 12. Číslo křivky odpovídá pořadí měření. Měřeno technikou CV na GCE.



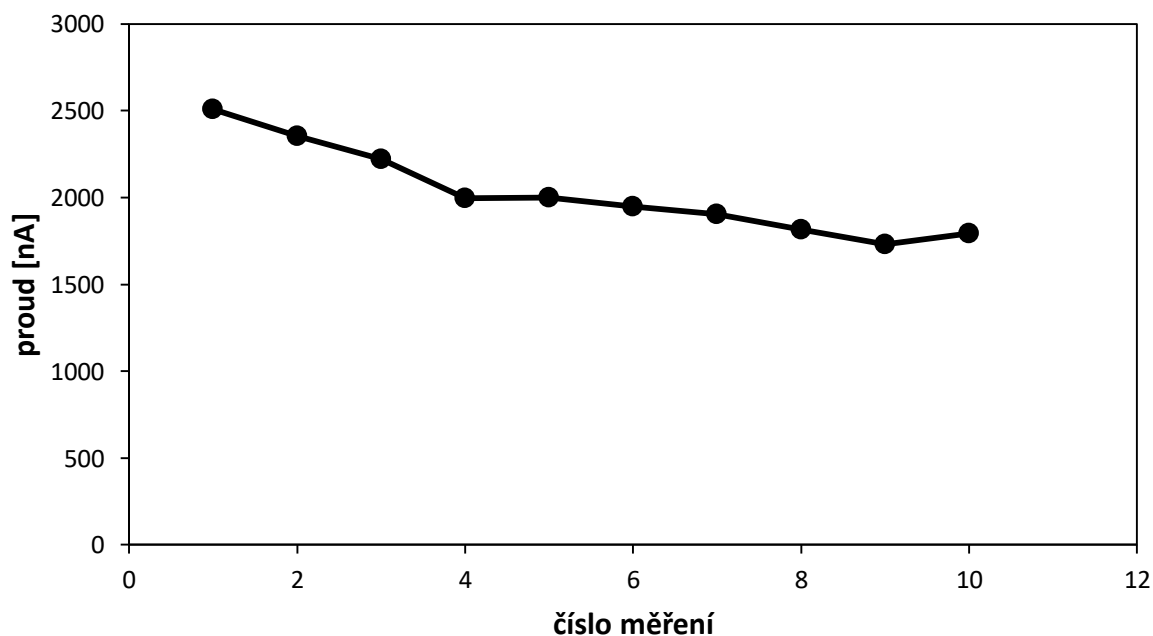
Obrázek 17. Voltamogramy desmediphamu měřené 10x bez obnovování povrchu elektrody. Koncentrace desmediphamu je $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v prostředí BR pufru o pH 12. Číslo křivky odpovídá pořadí měření. Měřeno technikou CV na UTGE.



Obrázek 18. Závislost proudové odezvy desmediphamu na počtu opakování měření bez obnovování povrchu elektrody. Koncentrace desmediphamu je $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v prostředí BR pufru o pH 12. Číslo křivky odpovídá pořadí měření. Měřeno technikou CV na CPE.



Obrázek 19. Závislost proudové odezvy desmediphamu na počtu opakování měření bez obnovování povrchu elektrody. Koncentrace desmediphamu je $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v prostředí BR pufru o pH 12. Číslo křivky odpovídá pořadí měření. Měřeno technikou CV na GCE.



Obrázek 20. Závislost proudové odezvy desmediphamu na počtu opakování měření bez obnovování povrchu elektrody. Koncentrace desmediphamu je $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v prostředí BR pufru o pH 12. Číslo křivky odpovídá pořadí měření. Měřeno technikou CV na UTGE.

4.3 Opakovatelnost měření

Opakovatelnost měření byla zjištěna pomocí série 10 měření metodou cyklické voltametrie. K měření byl použit roztok desmediphamu o koncentraci $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v BR pufru o pH 6 a 12. Z naměřených hodnot proudu a potenciálu byl vypočítán průměr, směrodatná odchylka a relativní směrodatná odchylka. Tyto hodnoty jsou zaznamenány v tabulce 1.

Z hodnot relativní směrodatné odchylky pro proud vyplývá, že uhlíková pastová elektroda má při pH 6 výrazně horší opakovatelnost měření než druhé dvě elektrody při stejném pH s tím, že elektroda z ultra čistého grafitu má lehce horší opakovatelnost měření než elektroda ze skelného uhlíku. Při pH 12 se opakovatelnost pohybuje okolo 5 % pro všechny elektrody, což je hodnota očekávaná pro stanovení touto metodou. Rozdílnosti mezi elektrodami mohly být způsobeny rozdílnými způsoby obnovování povrchu elektrody (leštění atd.).

Tabulka 1. Opakovatelnost měření: v prostředí BR pufru a koncentraci desmediphamu $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Měřeno technikou CV.

Elektroda	pH	Číslo pík	I [nA]	I		E [mV]	E	
				s [nA]	s_r		s [mV]	s_r
CPE	6	1	1224	261	21,3	716	14,3	2
		2	2350	278,5	11,9	1059	25	2,4
	12	1	2822	140,7	4,99	542	4,55	0,8
GCE	6	1	8451	409,2	4,84	1102	8,78	0,8
	12	1	3538	176,2	4,98	528	2,6	0,5
		2	3858	303,9	7,88	908	6,5	0,7
UTGE	6	1	2436	140,1	5,75	1047	4,23	0,4
	12	1	1803	89,98	4,99	516	3,56	0,7
		2	3228	136,2	4,22	886	2,6	0,3

4.4 Kalibrační závislost

4.4.1 pH 6

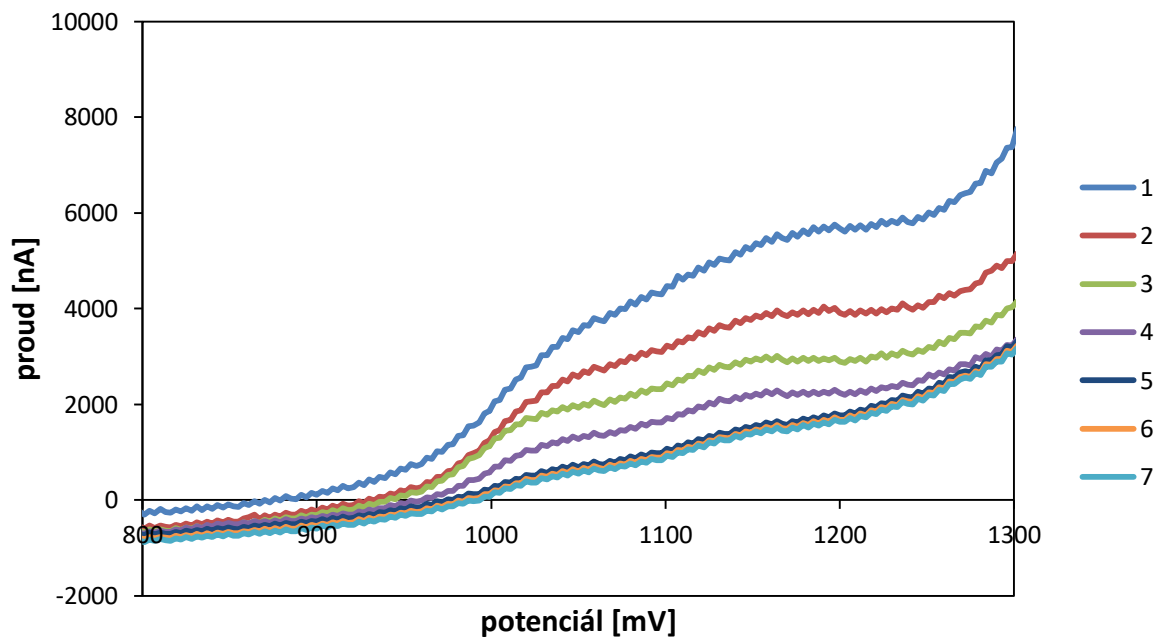
Pro porovnání analytických parametrů metody na různých elektrodách byla přeměřena koncentrační závislost metodou cyklické voltametrie v prostředí BR pufru o pH 6 v rozmezí koncentrací od 8 do 100 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Voltamogramy desmediphamu pro všechny elektrody jsou uvedeny na obrázcích 21, 22 a 23. Kalibrační závislost proudu na koncentraci pro jednotlivé elektrody je zpracována na obrázcích 24, 25 a 26. Parametry kalibrační závislosti jsou uvedeny v tabulce 2.

Nejmenší mez detekce měla elektroda z ultra čistého grafitu, tedy tato elektroda nejdříve dokáže detekovat analyt. Asi dvojnásobnou mez detekce měla uhlíková pastová elektroda a nejvyšší mez detekce měla elektroda ze skelného uhlíku, tedy tato elektroda dokáže desmedipham detekovat teprve od vyšší koncentrace než druhé dvě elektrody.

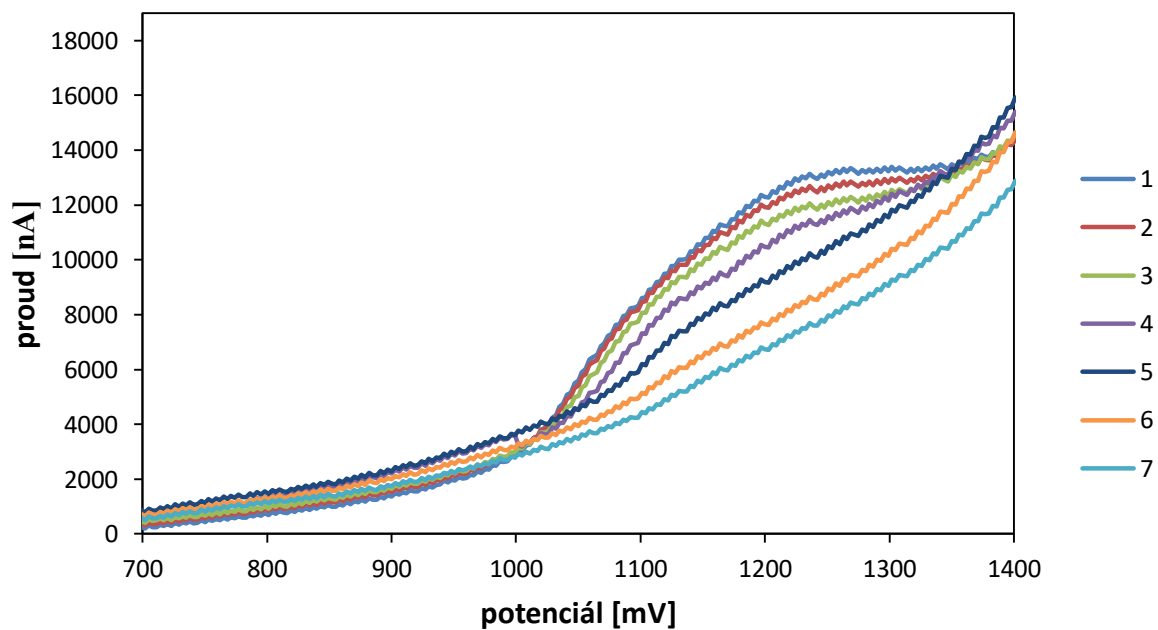
U elektrody ze skelného uhlíku je největší hodnota úseku, společně s nejnižší hodnotou korelačního koeficientu, což bylo pravděpodobně způsobeno obtížným odečítáním vzhledem ke tvaru změřené křivky. Nejmenší úsek má elektroda z ultra čistého grafitu a také má největší korelační koeficient, tedy měření touto elektrodou bylo nejpřesnější.

Tabulka 2. Parametry kalibrační závislosti desmediphamu v prostředí BR pufru o pH 6 a 10 % methanolu. Měřeno technikou CV.

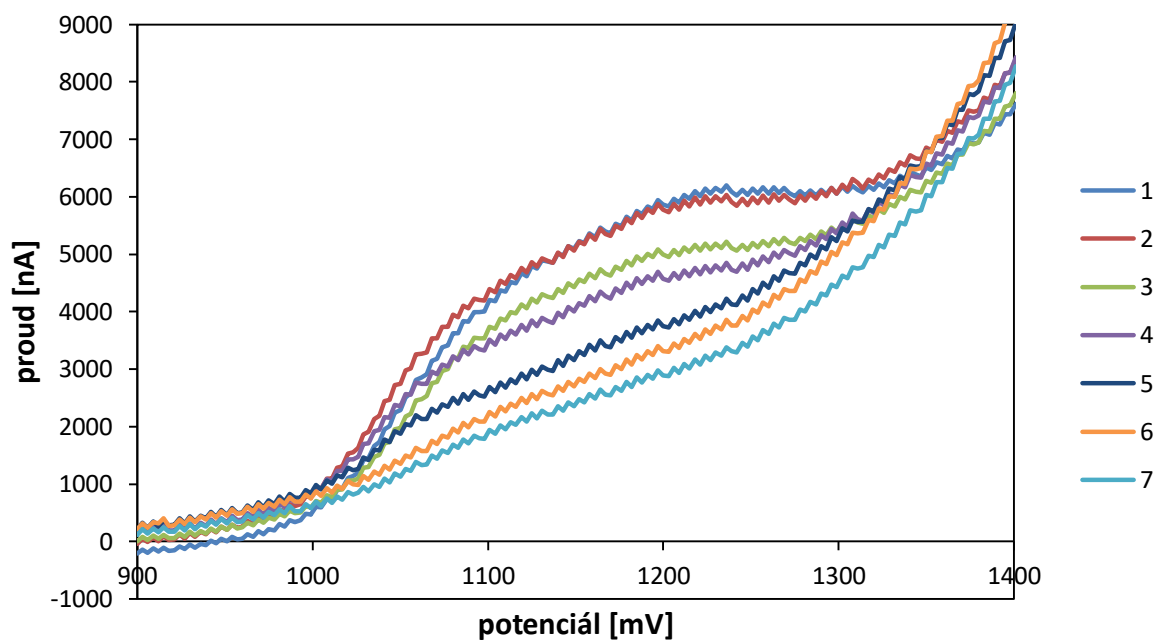
Elektroda	Koncentrační rozmezí [$\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]	Směrnice [$\text{nA}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{l}$]	Úsek [nA]	R^2	LOD [$\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]	LOQ [$\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]
CPE	20 - 100	33	1067	0,9513	2,9	9,7
GCE	10 - 100	94,8	3494	0,9640	4,6	15,2
UTGE	10 - 100	55,4	341,7	0,9965	0,7	2,4



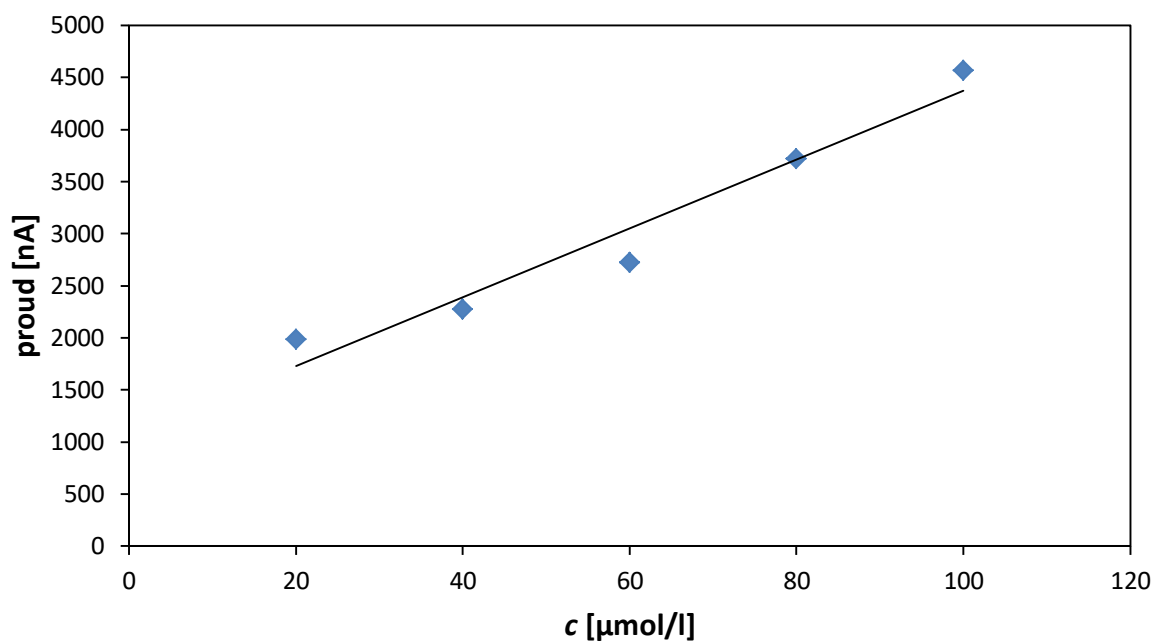
Obrázek 21. Voltamogramy desmediphamu v rozmezí koncentrace 100 (1), 80 (2), 60 (3), 40 (4), 20 (5), 10 (6), 8 (7) $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. V prostředí BR pufru o pH 6 a 10 % methanolu. Měřeno technikou CV na CPE.



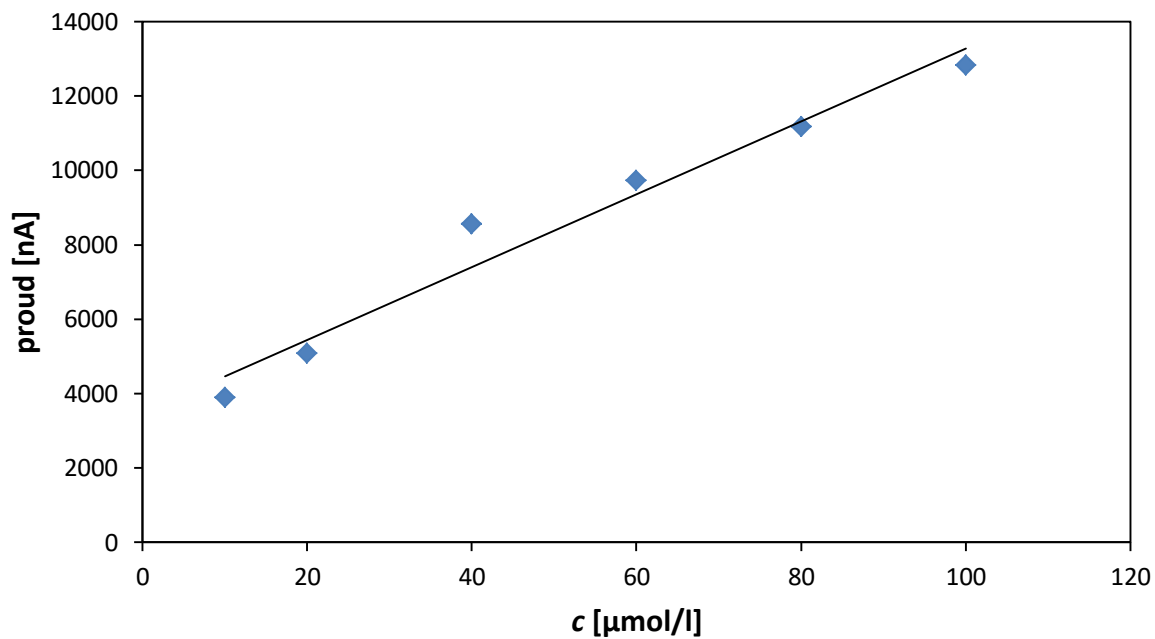
Obrázek 22. Voltamogramy desmediphamu v rozmezí koncentrace 100 (1), 80 (2), 60 (3), 40 (4), 20 (5), 10 (6), 8 (7) $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. V prostředí BR pufru o pH 6 a 10 % methanolu. Měřeno technikou CV na GCE.



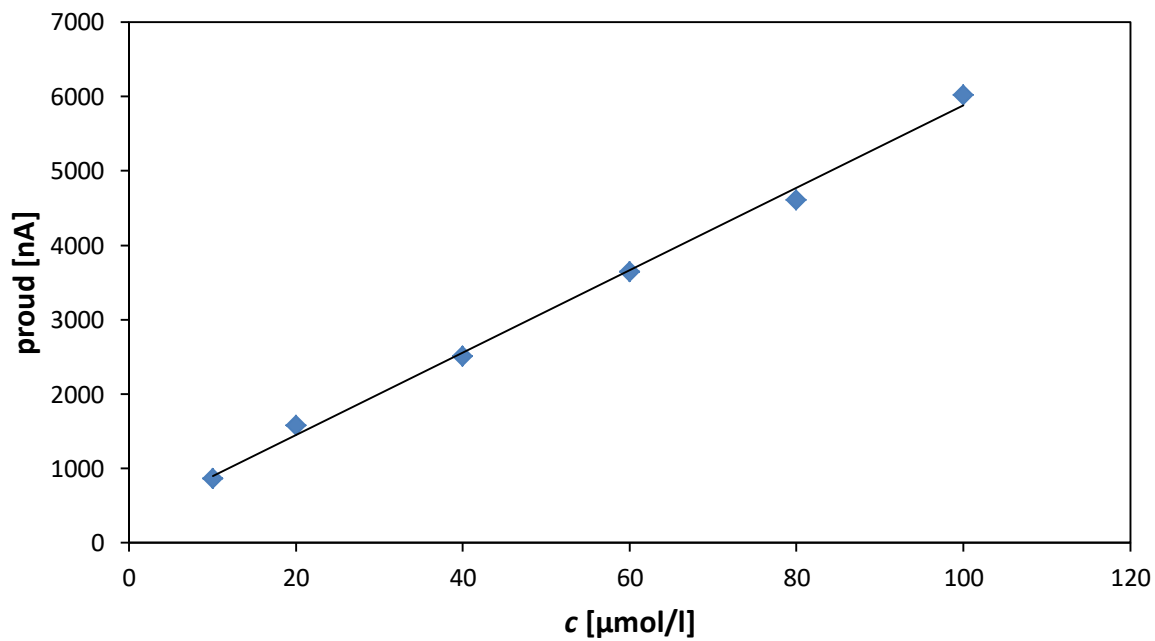
Obrázek 23. Voltamogramy desmediphamu v rozmezí koncentrace 100 (1), 80 (2), 60 (3), 40 (4), 20 (5), 10 (6), 8 (7) $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. V prostředí BR pufru o pH 6 a 10 % methanolu. Měřeno technikou CV na UTGE.



Obrázek 24. Kalibrační závislost desmediphamu v prostředí BR pufru o pH 6 a 10 % methanolu. Měřeno technikou CV na CPE.



Obrázek 25. Kalibrační závislost desmediphamu v prostředí BR pufru o pH 6 a 10 % methanolu. Měřeno technikou CV na GCE.



Obrázek 26. Kalibrační závislost desmediphamu v prostředí BR pufru o pH 6 a 10 % methanolu. Měřeno technikou CV na UTGE.

4.4.2 pH 12

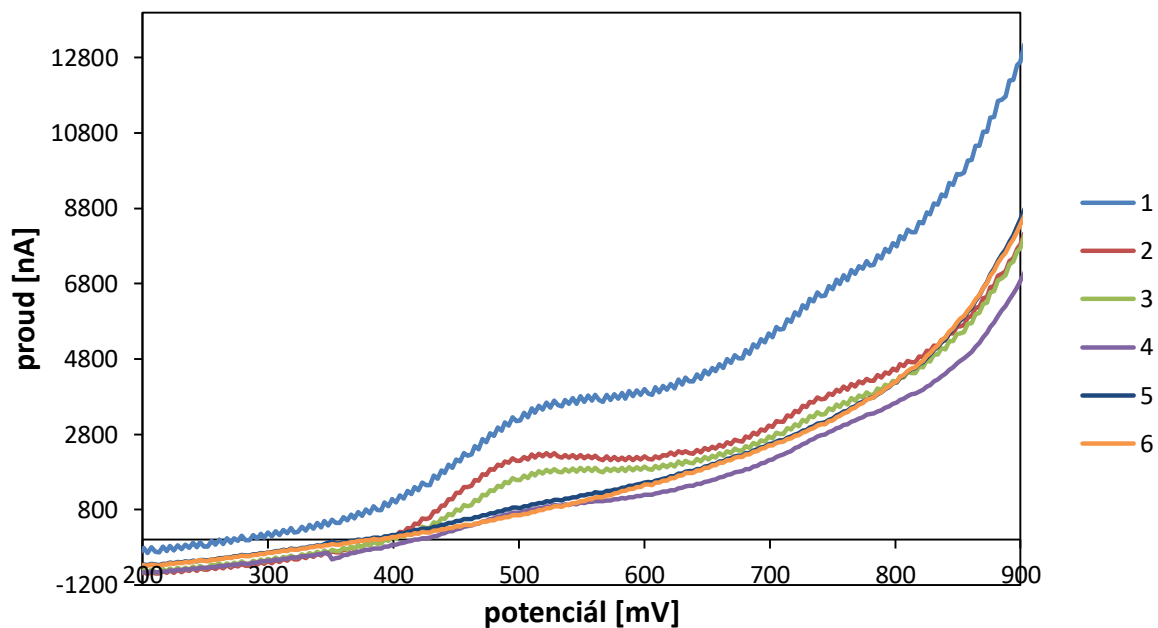
Pro porovnání analytických parametrů metody na různých elektrodách byla přeměřena koncentrační závislost metodou cyklické voltametrie v prostředí BR pufru o pH 12 v rozmezí koncentrací od 4 do 100 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Voltamogramy desmediphamu pro všechny elektrody jsou uvedeny na obrázcích 27, 28 a 29. Kalibrační závislost proudu na koncentraci pro jednotlivé elektrody je zpracována na obrázcích 30, 31 a 32. Parametry kalibrační závislosti jsou uvedeny v tabulce 3.

Při tomto pH měla nejmenší mez detekce elektroda ze skelného uhlíku, následovaná elektrodou z ultra čistého grafitu a největší mez detekce měla uhlíková pastová elektroda.

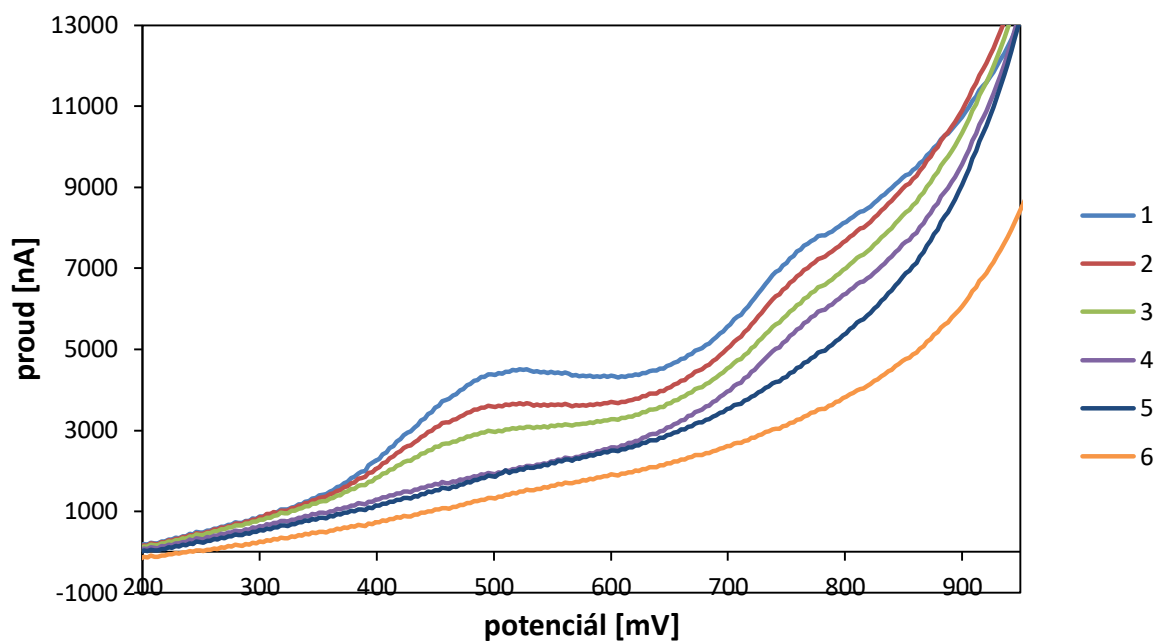
Úseky všech elektrod jsou velké, ale oproti úsekům získaným při pH 6 jsou poměrně malé (tabulka 2.). Nejnížší korelační koeficient měla elektroda z ultra čistého grafitu, následovaná elektrodou ze skelného uhlíku a největší měla uhlíková pastová elektroda, celkově byly korelační koeficienty nízké, což bylo pravděpodobně způsobeno obtížným odečítáním vzhledem ke tvaru změřené křivky.

Tabulka 3. Parametry kalibrační závislosti desmediphamu v prostředí BR pufru o pH 12 a 10 % methanolu. Měřeno technikou CV.

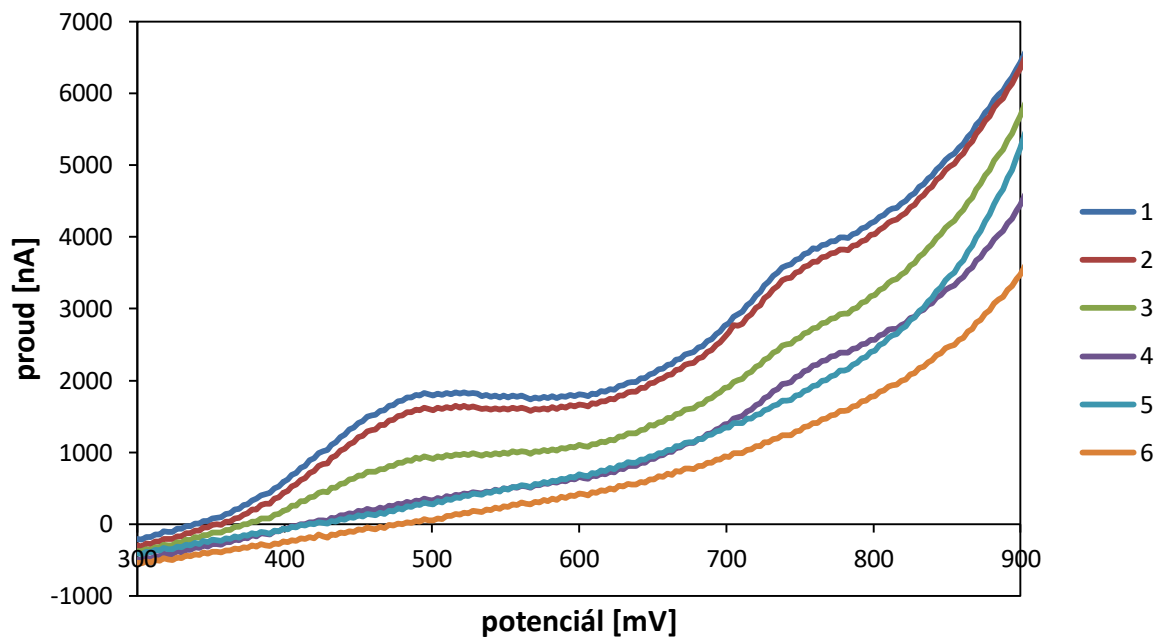
Elektroda	Koncentrační rozmezí [$\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]	Směrnice [$\text{nA}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{l}$]	Úsek [nA]	R^2	LOD [$\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]	LOQ [$\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]
CPE	40 - 100	30,7	377	0,9730	12,2	40,6
GCE	40 - 100	38	212	0,9602	8,5	28,4
UTGE	40 - 100	21,8	237	0,9592	9,2	30,6



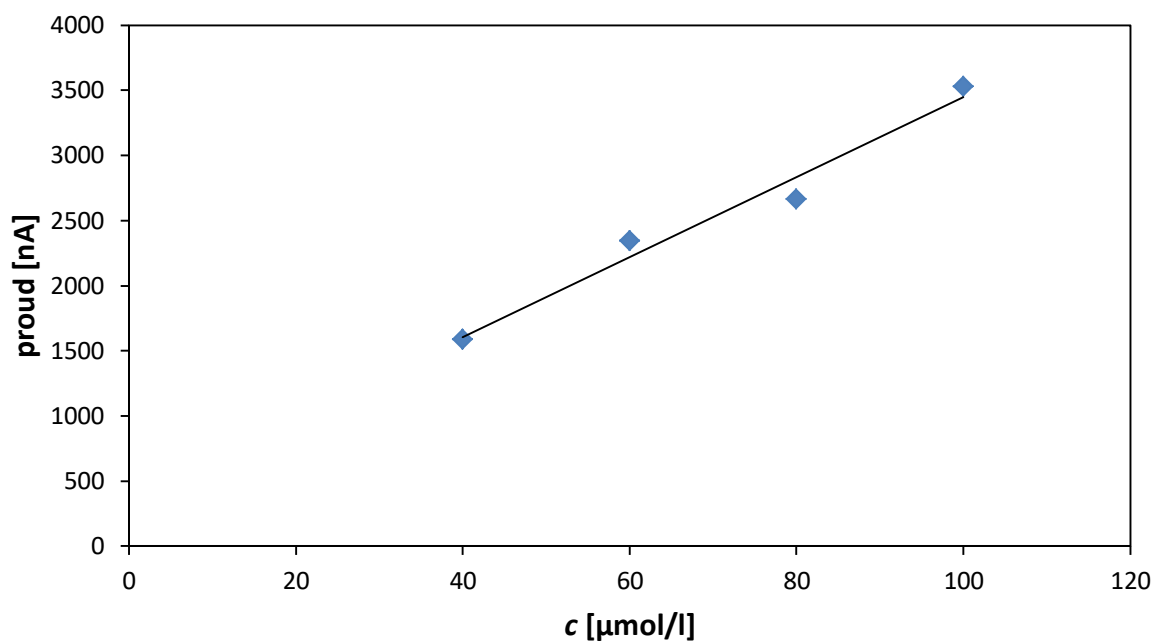
Obrázek 27. Voltamogramy desmediphamu v rozmezí koncentrace 100 (1), 80 (2), 60 (3), 40 (4), 20 (5) a 10 (6) $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. V prostředí BR pufru o pH 12 a 10 % methanolu. Měřeno technikou CV na CPE.



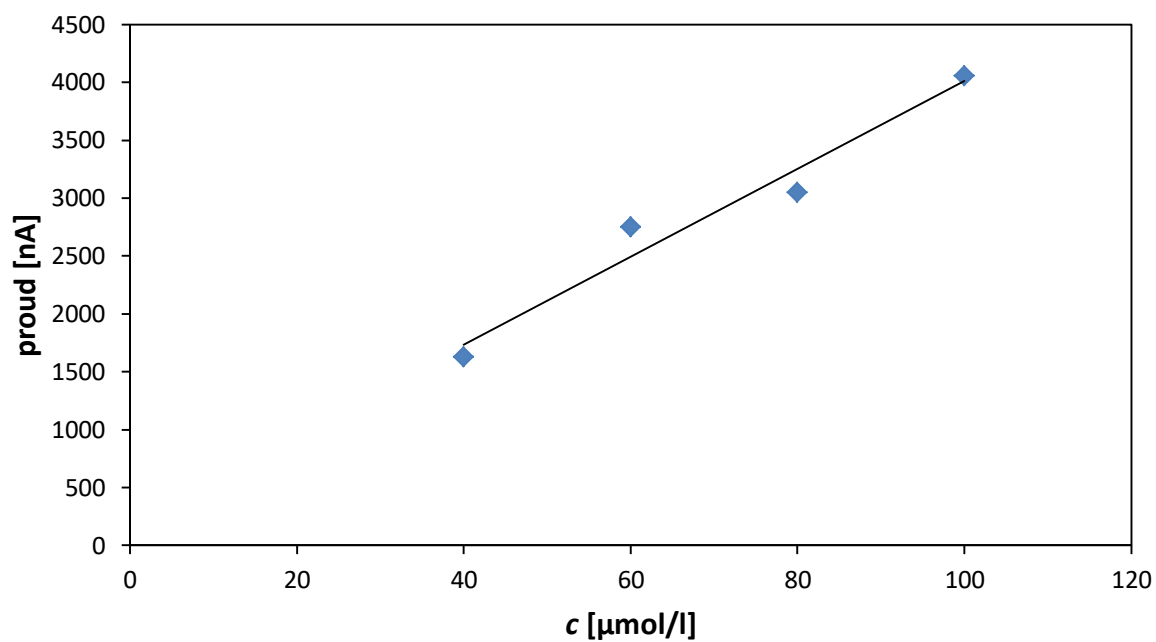
Obrázek 28. Voltamogramy desmediphamu v rozmezí koncentrace 100 (1), 80 (2), 60 (3), 40 (4), 20 (5) a 10 (6) $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. V prostředí BR pufru o pH 12 a 10 % methanolu. Měřeno technikou CV na GCE.



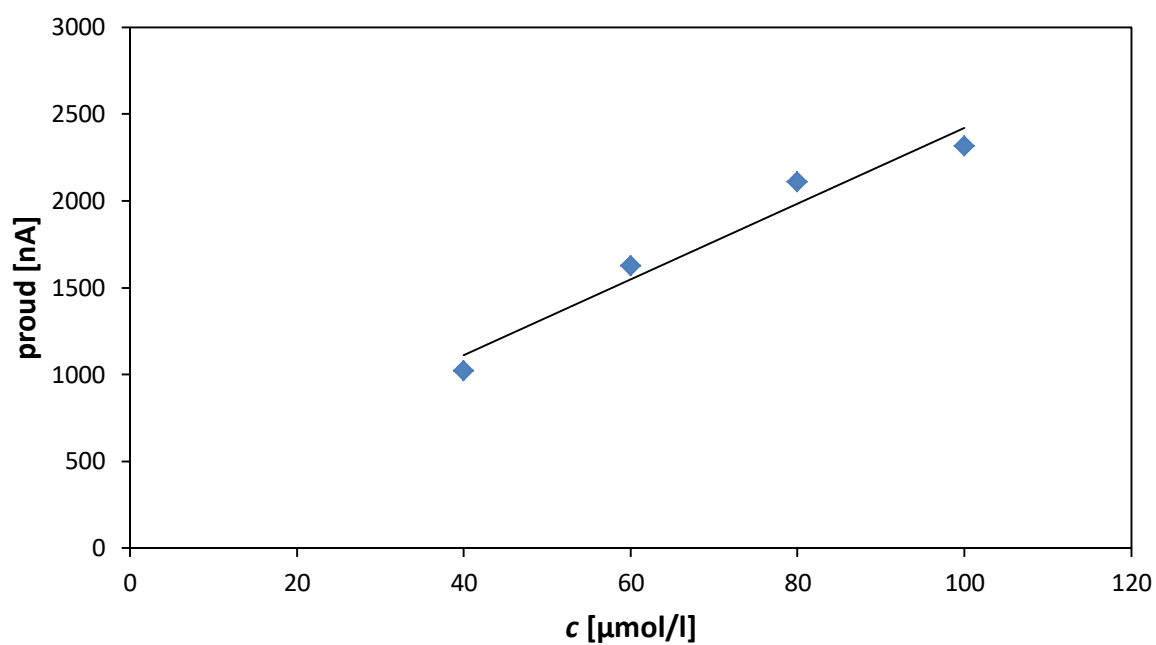
Obrázek 29. Voltamogramy desmediphamu v rozmezí koncentrace 100 (1), 80 (2), 60 (3), 40 (4), 20 (5) a 10 (6) $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. V prostředí BR pufru o pH 12 a 10 % methanolu. Měřeno technikou CV na UTGE.



Obrázek 30. Kalibrační závislost desmediphamu v prostředí BR pufru o pH 12 a 10 % methanolu. Měřeno technikou CV na CPE.



Obrázek 31. Kalibrační závislost desmediphamu v prostředí BR pufru o pH 12 a 10 % methanolu. Měřeno technikou CV na GCE.



Obrázek 32. Kalibrační závislost desmediphamu v prostředí BR pufru o pH 12 a 10 % methanolu. Měřeno technikou CV na UTGE.

5 Závěr

Bylo prostudováno voltametrické chování desmediphamu na CPE, GCE a UTGE metodou CV v prostředí BR pufru o různém pH a množství methanolu. Optimální pH BR pufru bylo stanoveno na pH 6 a 12.

Byla porovnána míra pasivace elektrod. Při pH 6 měla největší míru pasivace CPE, pak GCE a nakonec UTGE. Při pH 12 měla největší míru pasivace GCE a UTGE, míra pasivace u CPE byla nejnižší.

Nejhorší míru opakovatelnosti měla CPE, GCE byla lehce horší než UTGE. Tyto rozdíly mohli být způsobeny rozdílným obnovováním povrchu elektrod, kdy povrch GCE a UTGE se leštil na alumině a CPE pomocí navlhčeného filtračního papíru.

Byla stanovena mez detekce a mez stanovitelnosti pro obě pH. Hodnoty pro mez detekce jsou uvedeny v tabulce 4. Z těchto hodnot vyplývá, že nejmenší mez detekce má UTGE a největší GCE. Při pH 12 měla nejmenší mez detekce GCE, pak UTGE a největší mez detekce měla CPE. Ve všech měřeních byly hodnoty korelačních koeficientů malé a hodnoty úseků byly velké, což bylo pravděpodobně způsobeno obtížným odečítáním vzhledem ke tvaru změřené křivky.

Tabulka 4. Mez detekce pro všechny elektrody v jednotkách $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

elektroda	pH 6	pH 12
CPE	2,9	12,2
GCE	4,6	8,5
UTGE	0,7	9,2

6 Literatura

- (1) Pohanish, R. *Sittig's Handbook of Pesticides and Agricultural Chemicals*, 2nd Edition.; William Andrew Publishing: New York, 2005.
- (2) PPDB: Pesticide Properties DataBase. <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/207.htm>. (staženo 02.08.2019)
- (3) Röder, C. H.; Jenny, N. A.; Ottnad, M. *New and Updated Methods Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators*, Vol. 10.; Academic press: New York, 1978, 293–303.
- (4) Unger, T. A. *Pesticide Synthesis Handbook*; Elsevier Science, 2000.
- (5) ECHA European Chemicals Agency. <https://echa.europa.eu/cs/registry-of-clh-intentions-until-outcome/-/dislist/details/0b0236e1825b1351>. (staženo 04.08.2019)
- (6) Eva S, L.; Petar Đ, S.; Zeremski, T.; Malbaša, R.; Ljiljana A, K. Determination of Phenmedipham and Desmedipham in a Commercial Herbicide by High Performance Liquid Chromatography. *Acta Period. Technol.* **2004**, *35*, 193-198. <https://doi.org/10.2298/APT0435193L>.
- (7) Perret, D.; Gentili, A.; Marchese, S.; Marin, A.; Bruno, F. Liquid Chromatographic/mass Spectrometric Determination of Desmedipham and Phenmedipham and Their Metabolites in Soil. *J. AOAC Int.* **2001**, *84* (5), 1407–1412.
- (8) Velkoska-Markovska, L.; Petanovska-Ilievska, B.; Vodeb, L. RP-HPLC-DAD Method for Simultaneous Determination of Desmedipham, Phenmedipham and Ethofumesate in a Pesticide Formulation. *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* **2012**, *31*, 39–46.
- (9) Anderson, J. L.; Chesney, D. J. Liquid Chromatographic Determination of Selected Carbamate Pesticides in Water with Electrochemical Detection. *Anal. Chem.* **1980**, *52* (13), 2156–2161. <https://doi.org/10.1021/ac50063a037>.
- (10) Stevenson, D.; Wilson, I. D. *Sample Preparation for Biomedical and Environmental Analysis*; Springer Science & Business Media, 1991.
- (11) Anderson, J. L.; Whiten, K. K.; Brewster, J. D.; Ou, T. Y.; Nonidez, W. K. Microarray Electrochemical Flow Detectors at High Applied Potentials and Liquid Chromatography with Electrochemical Detection of Carbamate Pesticides in River Water. *Anal. Chem.* **1985**, *57* (7), 1366–1373. <https://doi.org/10.1021/ac00284a042>.
- (12) Kvítek, E. *Materiály pro Elektrotechniku*; CERM: Olomouc 2007.
- (13) Šebková, S. Voltametrické Stanovení Alizarinové Chromové Černi Pt s Využitím Kompozitních Elektrod., *Chem. Listy 100*, **2006**, 449–454.
- (14) Švancara, I.; Vytřas, K.; Barek, J.; Zima, J. Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2001**, *31* (4), 311–345. <https://doi.org/10.1080/20014091076785>.
- (15) Barek, J.; Opekar, F.; Štulík, K. *Elektroanalytická Chemie*; Karolinum: Praha, 2005.
- (16) Vyskočil, V.; Navrátil, T.; Polášková, P.; Barek, J. Voltammetric Determination of Genotoxic Nitro Derivatives of Fluorene and 9-Fluorenone Using a Mercury Meniscus Modified Silver Solid Amalgam Electrode. *Electroanalysis* **2010**, *22*, 2034–2042. <https://doi.org/10.1002/elan.201000084>.
- (17) Adams, R. N.; Justice, J. B. *Voltametry in the Neurosciences*; The Humana Press: Clifton, 1987.
- (18) Nicholson, R. S.; Shain, I. Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems. *Anal. Chem.* **1964**, *36* (4), 706–723. <https://doi.org/10.1021/ac60210a007>.

- (19) Chang, M. L.; Chang, C. M. Simultaneous Voltammetric Determination of Ascorbic Acid and Its Derivatives in Cosmetics Using Epoxy-Carbon Composite Electrodes. *J. Food Drug Anal.* **9**, **2005**, 199 – 206.
- (20) Švancara, I.; Vytrás, K. Příprava a vlastnosti uhlíkových pastových elektrod. *Chem. Listy* **88** **1994**, 138–146.
- (21) Švancara, I.; Schachl, K. Testing of Unmodified Carbon Paste Electrodes. *Chem. Listy* **93** **1999**, 490–499.
- (22) Adams, R. N. Carbon Paste Electrodes. *Anal. Chem.* **1958**, *30* (9), 1576–1576. <https://doi.org/10.1021/ac60141a600>.
- (23) Švancara, I.; Matelka, R.; Vytrás, K. Sensing in Electroanalysis. *Univ. Pardubice*. **2005**.
- (24) Barek, J. *Možnosti Inovací v Elektroanalytické Chemii*; Pražské analytické centrum inovací: Praha, 2006.
- (25) Zima, J.; Švancara, I.; Barek, J.; Vytrás, K. Recent Advances in Electroanalysis of Organic Compounds at Carbon Paste Electrodes. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2009**, *39* (3), 204–227. <https://doi.org/10.1080/10408340903011853>.
- (26) Thomas, F. G.; Henze, G. *Introduction to Voltammetric Analysis: Theory and Practice*; Csiro Publishing, 2001.
- (27) Sipa, K.; Brycht, M.; Leniart, A.; Nosal-Wiercińska, A.; Skrzypek, S. Improved Electroanalytical Characteristics for the Determination of Pesticide Metobromuron in the Presence of Nanomaterials. *Anal. Chim. Acta.* **2018**, 61–69.
- (28) Sadikoglu, M.; Saglikoglu, G.; Yagmur, S.; Orta, E.; Yilmaz, S. Voltammetric Determination of Acyclovir in Human Urine Using Ultra Trace Graphite and Glassy Carbon Electrodes. *Anal. Chim. Acta* **7**, **2011**, 130–135.