

**Pražské analytické centrum inovací**

Projekt CZ.04.3.07/4.2.01.1/0002 spolufinancovaný ESF a Státním rozpočtem ČR

# **“Využití diamantových mini a mikroelektrod v miniaturizovaných analytických zařízeních”**

**Jiří Barek**

**Univerzita Karlova v Praze**

**Přírodovědecká fakulta**

**Katedra analytické chemie**

**UNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí**



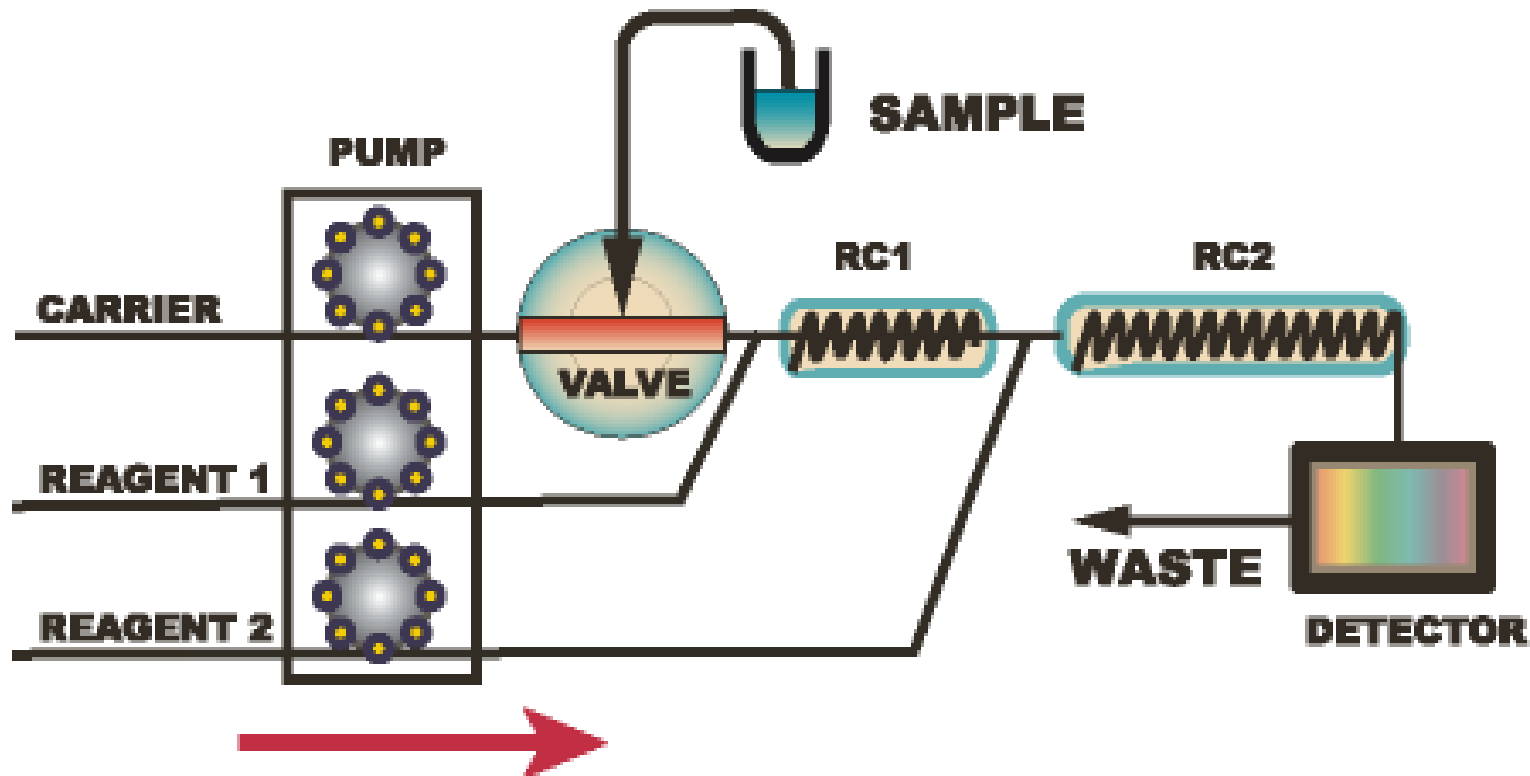
**where is the wisdom we have lost in knowledge,  
where is the knowledge we have lost in information**

**Zdravý selský rozum  
Nepřestat pro stromy vidět les**

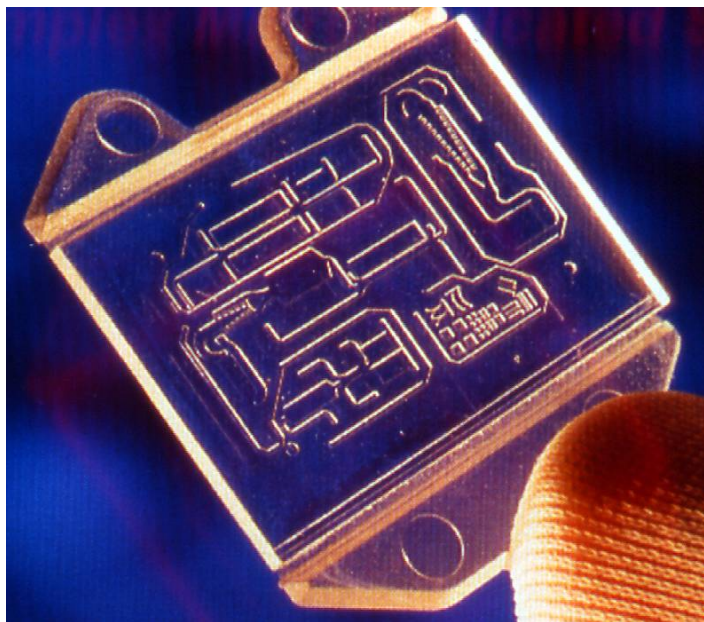
# Osnova přednášky

- **Obecné úvahy o čípech v analytické chemie**
- **Obecná charakteristika diamantových filmů**
- **Typy diamantových filmů**
- **Amperometrická detekce v průtokovém uspořádání**

# FIA ED – fixní architektura



**Lab on chip**



**Uspořádání**

HMDE

TL

WJ

TUB

POR

obnovitelný

**Material**

Hg

AgSAE

BiFE

CPE

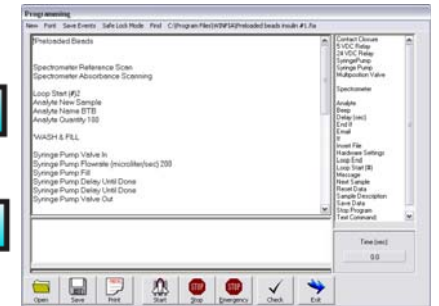
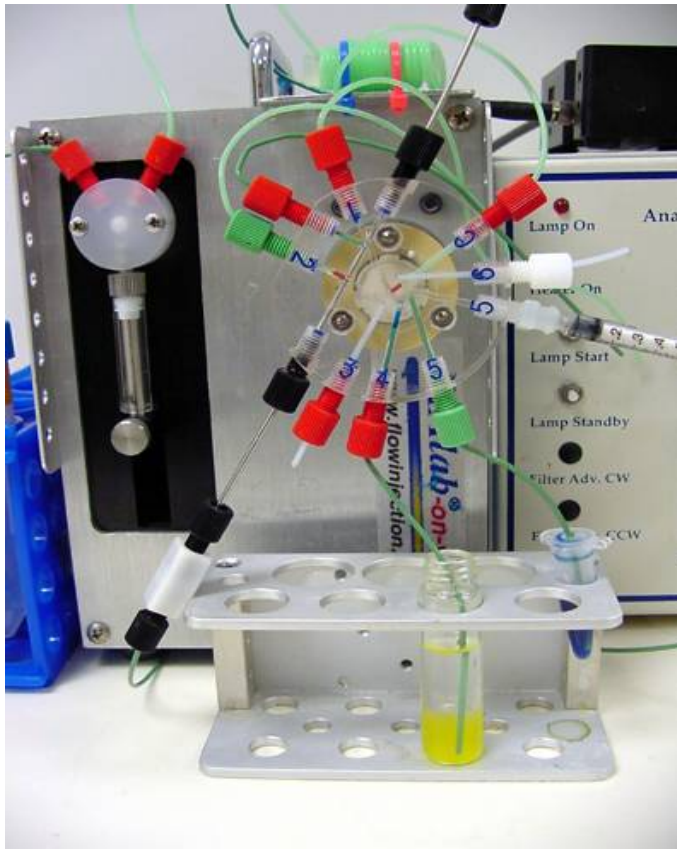
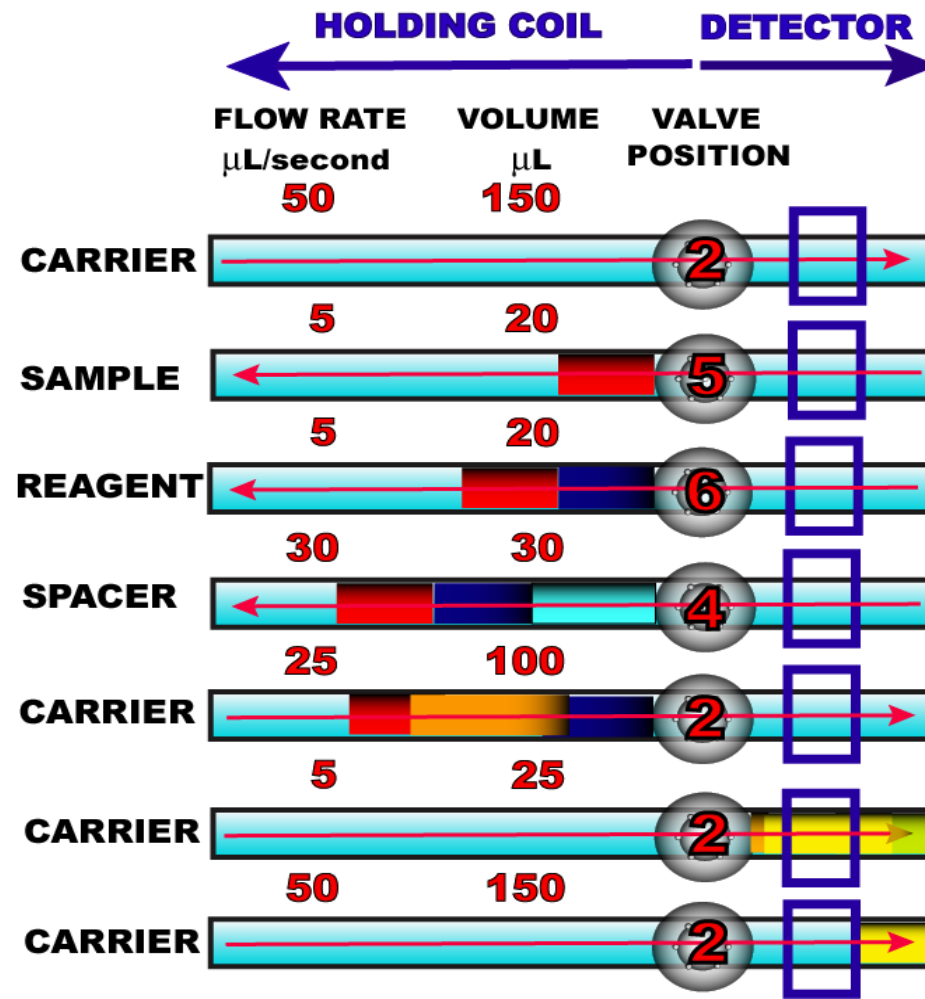
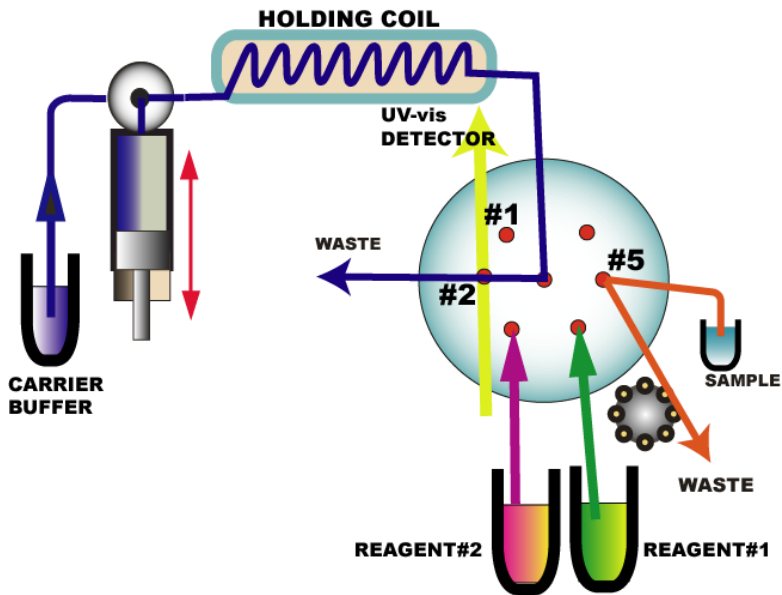
GC

BDD

MIKROKULIČKY

# SIA – programovatelný pohyb roztoků

- otevřená architektura
- řízení počítačem
- **Lab on valve**
- AdSV



# Lab-on-a-Chip

- Lab-on-a-chip is an advanced technology that integrates a microfluidic system on a microscale chip. It is the miniaturization of a laboratory to a small device. The 'laboratory' is created by means of channels, mixers, reservoirs, diffusion chambers, integrated electrodes, pumps, valves and more. With lab-on-chip technology, complete laboratories on a square centimetre can be created!

- 

## **Efficiency**

The goal of the lab-on-a-chip technology is to automate standard laboratory processes. This makes it fast and cost efficient; the results of a research can be obtained within a few seconds instead of hours or days.

- **Applications**

Lab-on-a-chip devices are commonly used in [biotechnology](#), [drug discovery](#) and [chemistry](#). It is also a large [research](#) field. As lab-on-chip has many benefits for the end user, it is applied more and more in laboratory processes.

- Knihovny latek

# Lab on Chip



# History of Microfluidics

- Microfluidics already started twenty years ago, principally in inkjet printer manufacturing. The mechanism behind these printers is based on microfluidics; it involves very small tubes carrying the ink for printing. The tubes can combine and isolate from each other to change the tone of the colours as they appear on the page. Thanks to microfluidics, inkjet printers became much faster and more precise than the common dot-matrix printers.



# MICROFLUIDICS

- Microfluidics concerns handling and manipulation of minute amounts of fluids; volumes thousands of times smaller than a common droplet. Microfluidics means measuring in microliters, nanoliters or even picoliters. The microfluidics field lies at the interfaces between biotechnology, medical industry, chemistry and MEMS (micro-electro-mechanical systems). In these markets, microfluidics is a popular research field, which includes study of microfluidic possibilities and design of microfluidics systems.

# Microfluidics: A new Approach

Microfluidics is a disruptive technology that asks people to take a whole new approach if it comes to liquid handling in a laboratory environment. Most of the laboratory processes for high throughput screening are based on titer plate processing: the parallel processing of liquid in wells of a few up to hundreds of microliters.

For years, titer plates have been miniaturized. However, evaporating liquids leads to more and more problems. Additionally, transporting liquids to and from the wells becomes increasingly difficult when decreasing well volume and size.

Microfluidics offers a solution for all these problems. By turning a batch process into a continuous flow process the volume of liquid used for one experiment can be decreased by three orders of magnitude. Therefore, microfluidics results in a significant reduction of the cost per analysis.

# First LOC

- The first LOC analysis system was a gas chromatograph, developed in 1975 by S.C. Terry - Stanford University. However, only at the end of the 1980's, and beginning of the 1990's, the LOC research started to seriously grow as a few research groups in Europe developed micropumps, flowsensors and the concepts for integrated fluid treatments for analysis systems. These  $\mu$ TAS concepts demonstrated that integration of pre-treatment steps, usually done at lab-scale, could extend the simple sensor functionality towards a complete laboratory analysis, including e.g. additional cleaning and separation steps.

# Advantages of LOC

- low fluid volumes consumption, because of the low internal chip volumes, which is beneficial for e.g. environmental pollution (less waste), lower costs of expensive reagents and less sample fluid is used for diagnostics
- higher analysis and control speed of the chip and better efficiency due to short mixing times (short diffusion distances), fast heating (short distances, high wall surface to fluid volume ratios, small heat capacities)
- better process control because of a faster response of the system (e.g. thermal control for exothermic chemical reactions)
- compactness of the systems, due to large integration of functionality and small volumes
- massive parallelization due to compactness, which allows high-throughput analysis
- lower fabrication costs, allowing cost-effective disposable chips, fabricated in mass production
- safer platform for chemical, radioactive or biological studies because of large integration of functionality and low stored fluid volumes and energies

# Disadvantages of LOC

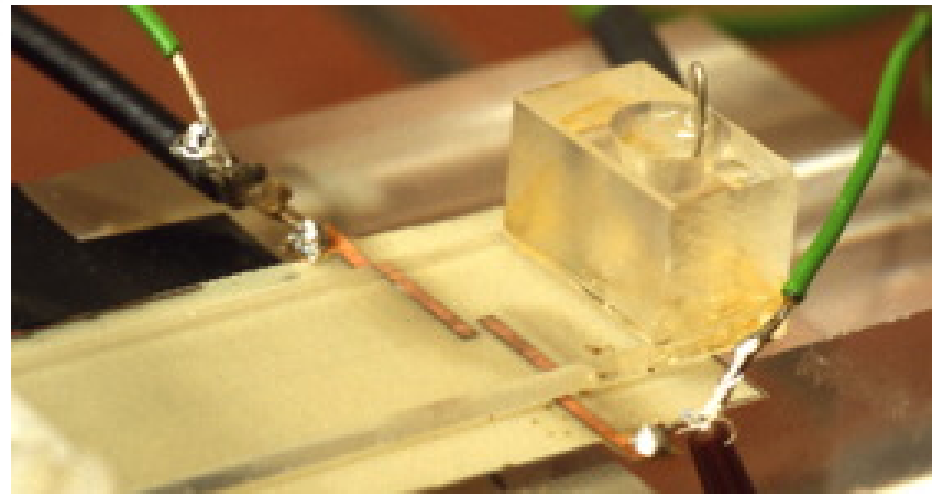
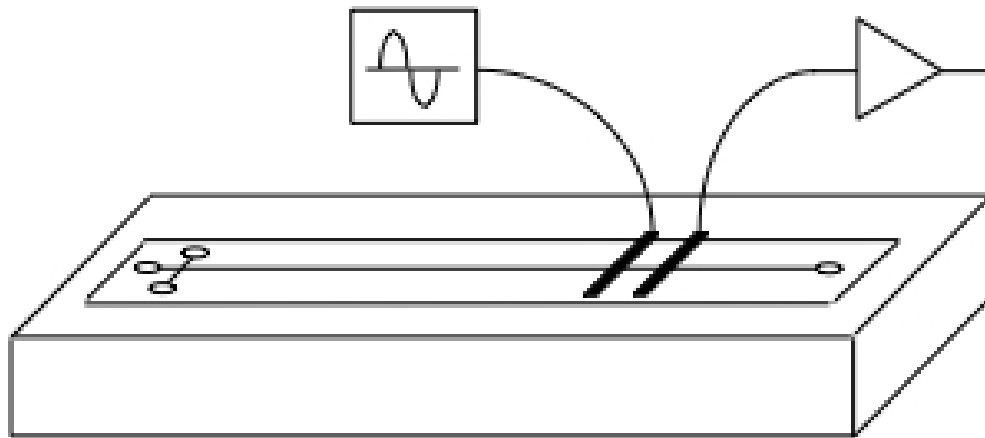
- novel technology and therefore not fully developed yet
- physical effects like capillary forces and chemical effects of channel surfaces become more dominant and make LOC systems behave differently and sometimes more complex than conventional lab equipment
- detection principles may not always scale down in a positive way, leading to low signal to noise ratios

# Battery-powered lab-on-chip may be near

- It is possible to generate enormous electric fields--a volt per 5 microns in our current device, but potentially as high as a volt per 100 nanometers--while using a very low supply voltage, about 1 volt, and very low current too--on the order of milliwatts

# CCD

- Contactless conductivity detection is also suitable for detection in lab-on-chip devices. The capacitively coupled electrodes can be placed underneath the chip, so that it is not necessary to incorporate these during the production of the devices.



# Conductimetric detection

- Detection electrodes are used to measure the local electrical conductivity or impedance of the liquid in a fluidic channel. These electrodes are used for example for detection on capillary electrophoresis chips, but can also be used to count and characterize particles or biological cells.
- **Position**  
Depending on the application the electrodes are placed in direct contact with the liquid or they are electrically insulated from the liquid. In the latter case the signal is coupled capacitively through the insulating layer to probe the liquid. These capacitively coupled electrodes can be placed directly below or above the fluidic channel using an silicon oxide layer for insulation, but more commonly the electrodes are positioned in the same plane slightly aside of the channels.
- Detection electrodes can be integrated into almost any glass chip, standard or customized. Integration of electrodes in silicon chips is done on request.
- **Specifications**  
Below the specifications of detection electrodes are given.  
Materials any metal; standard is platinum  
Size minimum 5  $\mu\text{m}$   
Distance between electrodes minimum 10  $\mu\text{m}$

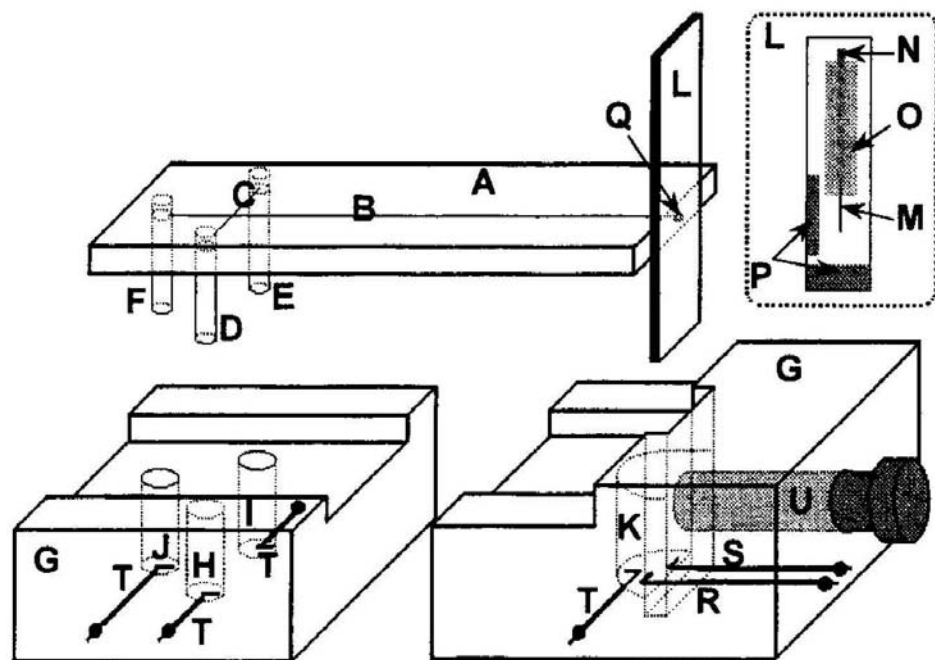


# NMR LOC



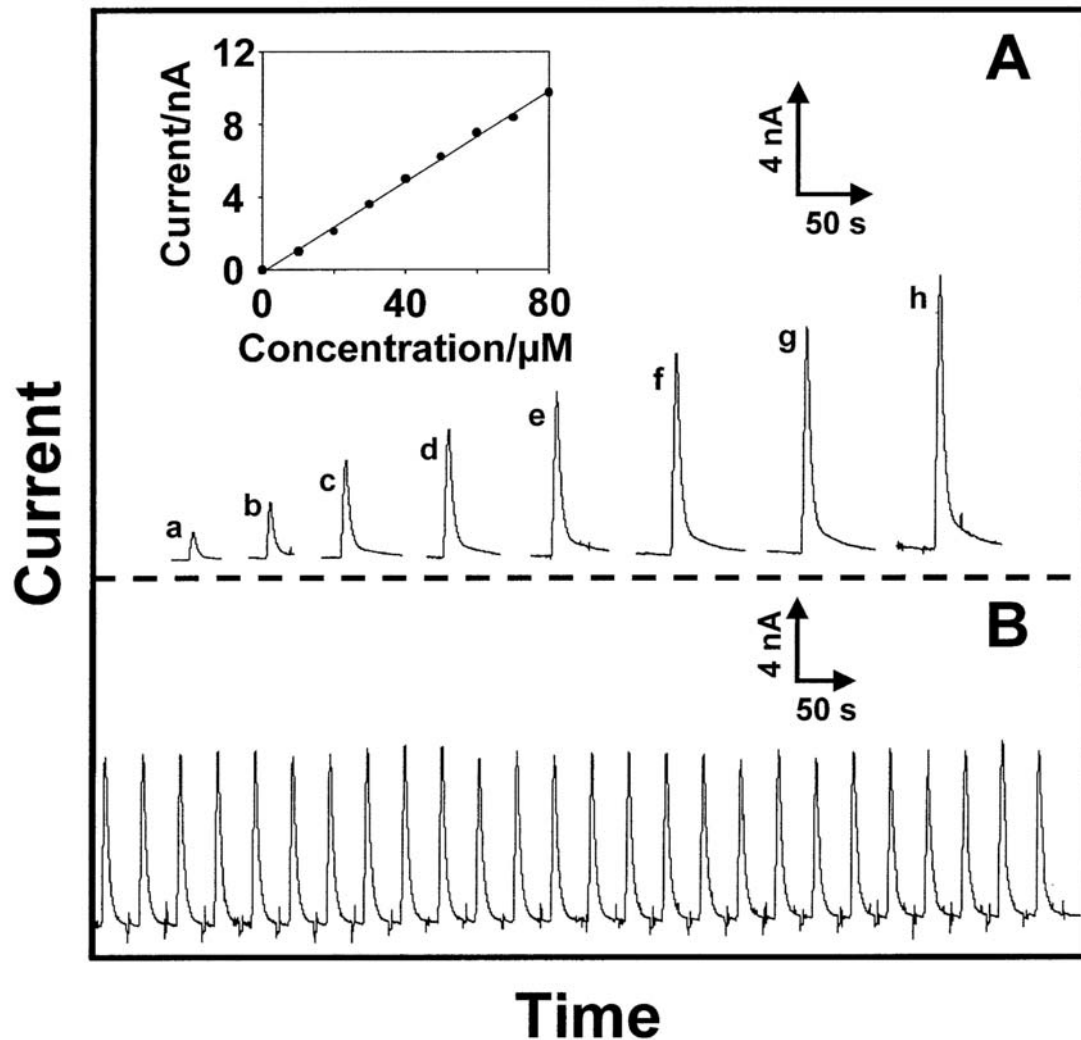
Christian Hilty is a member of the Alexander Pines research group and principal author of a paper in which it was demonstrated that Nuclear Magnetic Resonance or NMR spectroscopy can be used with microfluidic “lab-on-a-chip” devices.

# FIA na čipu se síťotiskovou elektrodou

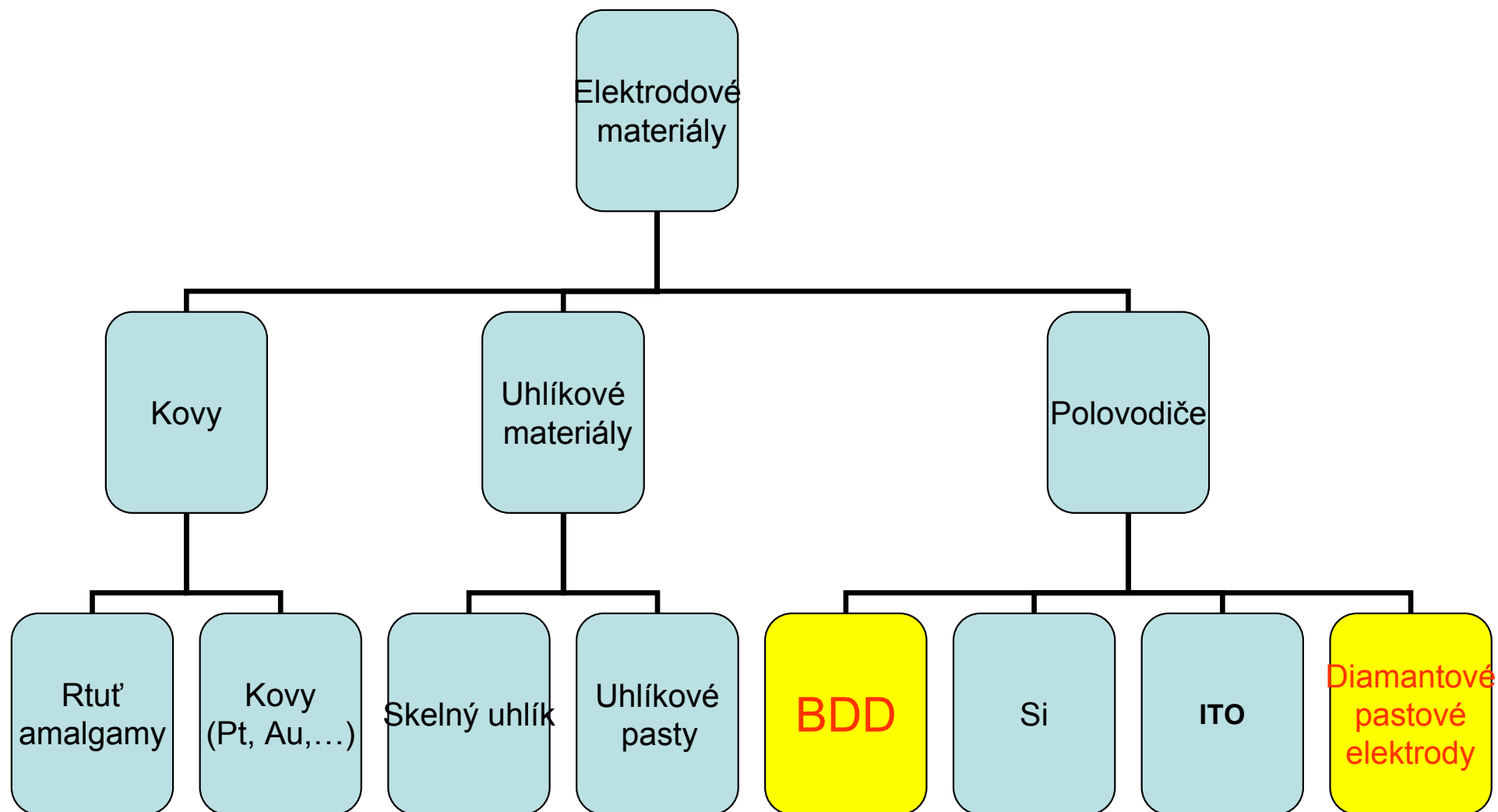


Capillary electrophoretic system with electrochemical detection. A - glass microchip, B - separation channel, C - injection channel, D - pipette tip for the buffer reservoir, E - pipette tip for sample reservoir, F - pipette tip for reservoir not used, G - plexiglass holder, H -buffer reservoir, I - sample reservoir, J - unused reservoir, K - detection reservoir, L, M - screen-printed working electrode, N - silver ink contact, O - insulator, P - tape (spacer), Q - channel outlet, R - counter electrode, S - reference electrode, T - high-voltage power electrodes, U - plastic screw. For clarity, the chip, its holder and the screen-printed electrode strip are separated, and dimensions are not in scale

# FIA na čipu se síťotiskovou elektrodou



# Klasifikace elektrodových materiálů



# **Požadavky na nové elektrodové materiály**

- **Širší potenciálové okno**
- **Nižší šum a zbytkový proud**
- **Použitelnost v různých rozpouštědlech**
- **Odolnost vůči pasivaci**
- **Vyšší mechanická stabilita**
- **Kompatibilita se zelenou analytickou chemií**

# Uhlík jako elektrodový materiál

i.  $sp^2$  modifikace ➤ skelný uhlík, uhlíková vlákna, grafit, uhlíkové pastové elektrody

ii.  $sp^3$  modifikace ➤ diamant

➤ nízké hodnoty šumu

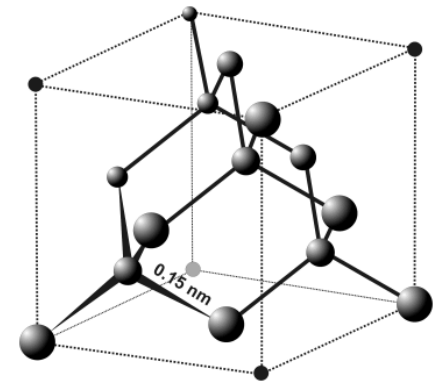
a zbytkového elektrického proudu

➤ široké potenciálové okno ➤ nejčastěji ~ 3,5 V

➤ nízká adsorbce na povrchu ➤ malá pravděpodobnost pasivace

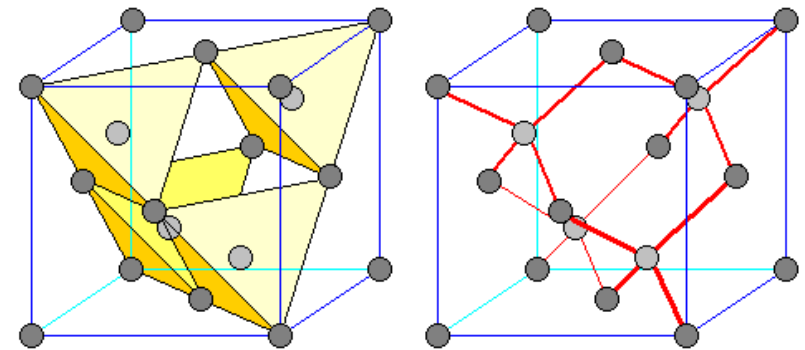
➤ mimořádná mechanická a chemická odolnost

➤ biokompatibilita s tkáněmi



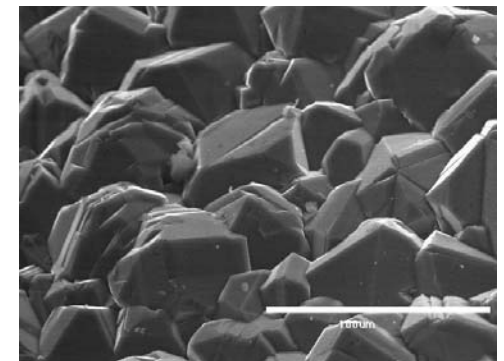
# Vlastnosti diamantu

- ✓  $sp^3$  alotropická modifikace uhlíku
- ✓ krychlová soustava, mimořádná tvrdost
- ✓ nízká chemická reaktivita
- ✓ izolant, nutno dopovat, nejčastěji borem



## Vlastnosti diamantu dopovaného borem

- ✓ nízká kapacita elektrické dvojvrstvy
- ✓ široké potenciálové okno
- ✓ nízká adsorbce – malá pravděpodobnost deaktivace  
zablokováním aktivních center na povrchu
- ✓ stabilita, biokompatibilita



# PASIVACE ELEKTROD

Na adsorpci polárních látek jsou citlivé téměř všechny  $sp^2$  uhlíkové elektrody, hlavně kvůli přítomnosti polárních skupin na jejich povrchu. Naproti tomu bohem dopovaný diamant je díky svému  $sp^3$  charakteru značně rezistentní vůči pasivaci látkami naadsorbovanými na jeho povrchu.



# CVD - Chemical Vapor Deposition

## Metoda přípravy pevných filmů depozicí par na horkých površích

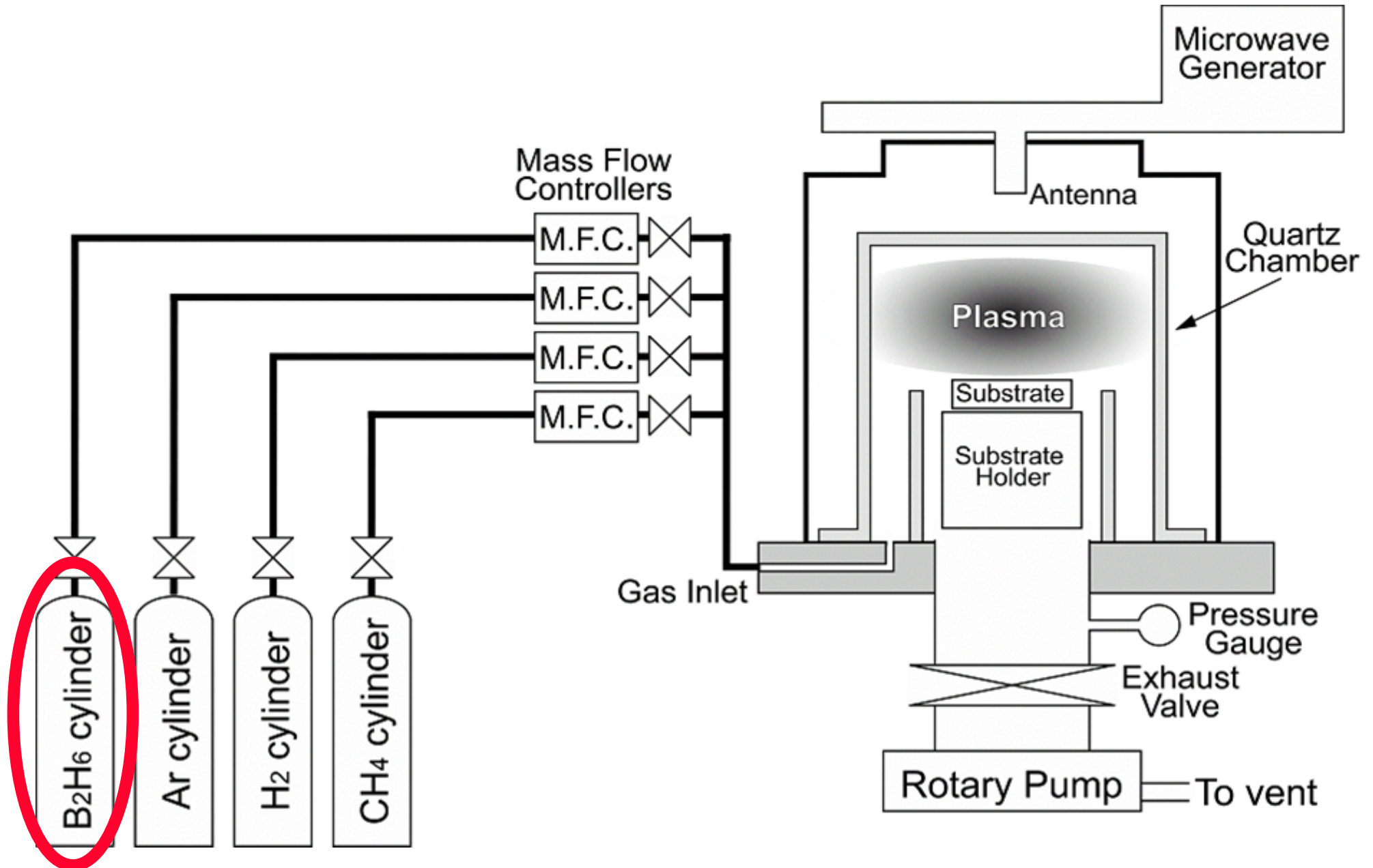
Ve směsi methanu a vodíku se tvoří radikály a další reaktivní částice, které difundují k povrchu rostoucí diamantové vrstvy. Na povrchu reagují a usazují se ve formě diamantu. Vysoká koncentrace vodíkových atomů zabraňuje tvorbě  $sp^2$  forem uhlíku.

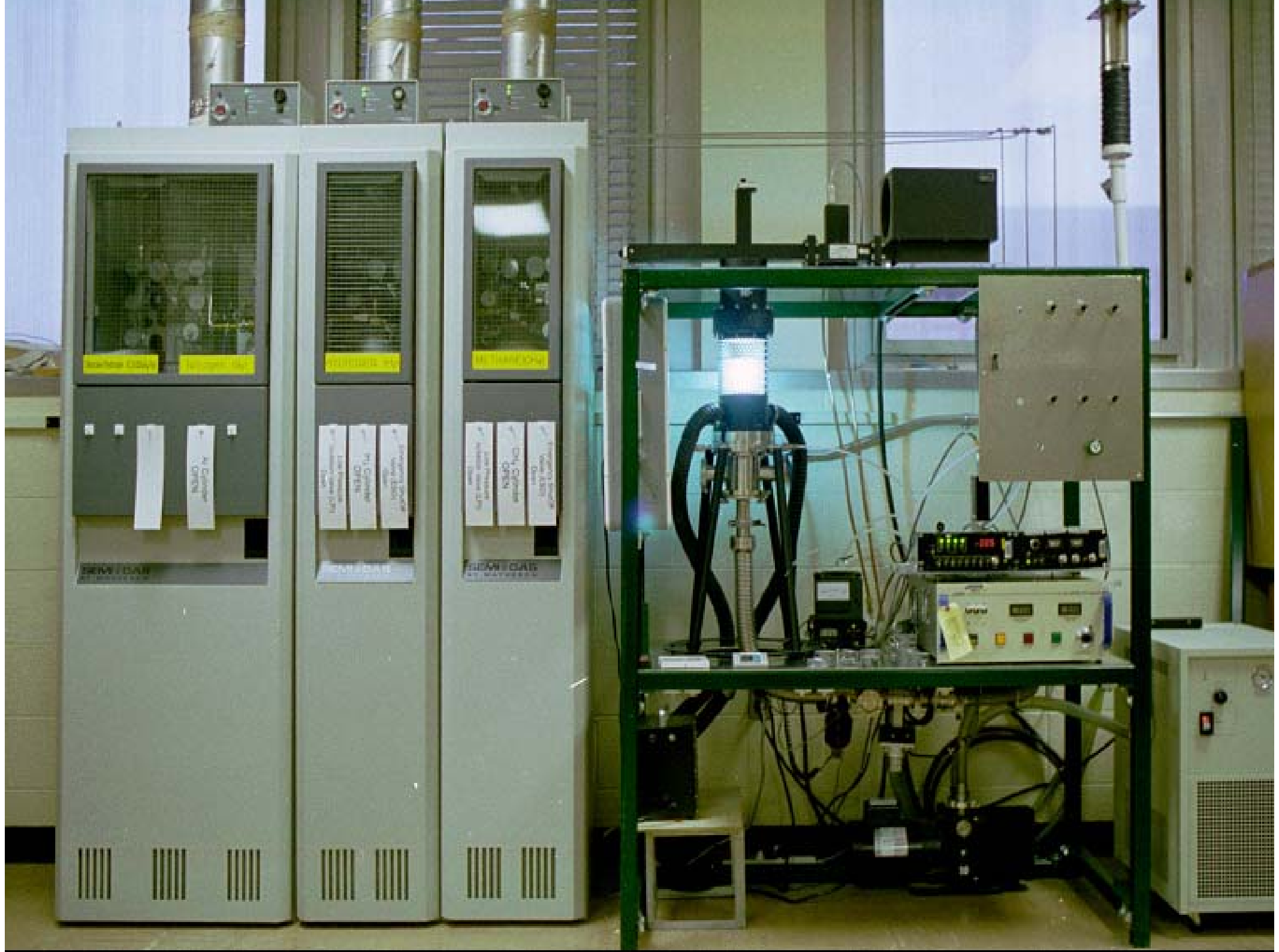
Mechanismus nebyl přesně objasněn:

- (a) nabohacení rostoucího povrchu uhlíkem
- (b) depozice amorfního uhlíku na nabohaceném povrchu
- (c) odstranění amorfního uhlíku atomárním vodíkem
- (d) konverze uhlíkem nabohacené vrstvy na diamant
- (e) další nabohacení rostoucího povrchu uhlíkem

Dopování borem: z pevných (BN) nebo plynných zdrojů ( $B_2H_6$ )

# Schéma reaktoru pro přípravu diamantových filmů metodou CVD





# SUBSTRÁT BDDFE

Zatímco řada aplikací borem dopovaného diamantu k úplné elektrochemické oxidaci organických polutantů při jejich odstraňování z životního prostředí využívá mikrokryсталické filmy borem dopovaného diamantu nanesené na mechanicky pevných kovech (Nb, Ta, W či podstatně levnější Ti), téměř všechny publikované elektroanalytické aplikace byly provedeny na borem dopovaných diamantových filmech nanesených na křemíku

# **„As grown CVD films“**

Mají na svém povrchu monovrstvu vodíku, což souvisí s jejich růstem v atmosféře bohaté na vodík. Povrch diamantu s volnými vazbami ukončenými vodíkem je tudíž hydrofobní a poměrně málo aktivní.

# Oxidovaný povrch diamantu

obsahuje kyslíkaté funkční skupiny a je tudíž hydrofilní. Předpokládá se přítomnost etherových či karbonylových funkčních skupin, přičemž posledně uvedené mohou být využity k chemické modifikaci povrchu BDDFE umožňující další ladění jejich elektrochemických vlastností

# ELEKTROCHEMICKÁ PŘEDÚPRAVA BDDFE

- Katodickou či anodickou polarizací ve vhodném vodném základním elektrolytu
- BDDFE jsou mimořádně odolné vůči korozi i při extrémních potenciálech v silně agresivních prostředích
- Dlouhodobé cyklování potenciálu BDDFE ve směsi 1M  $\text{HNO}_3$  a 0,1M HF v rozmezí potenciálů od katodického vývoje vodíku do anodického vývoje kyslíku nemá pozorovatelný vliv ani na morfologii povrchu ani na poměr diamantoidní a nediamantoidní fáze na povrchu této elektrody
- Za stejných podmínek dochází k výraznému poškození elektrod ze skleného uhlíku či pyrolytického grafitu).

# Modifikace povrchu anodickou oxidací

Výrazné zvýšení selektivity k některým analytům, např. dopaminu či kyselině močové, které pak lze stanovit i v přítomnosti velkého nadbytku kyseliny askorbové. Vzhledem k biologické kompatibilitě diamantu se tak nabízí k jeho využití pro in vivo sensory řady biologicky významných látek



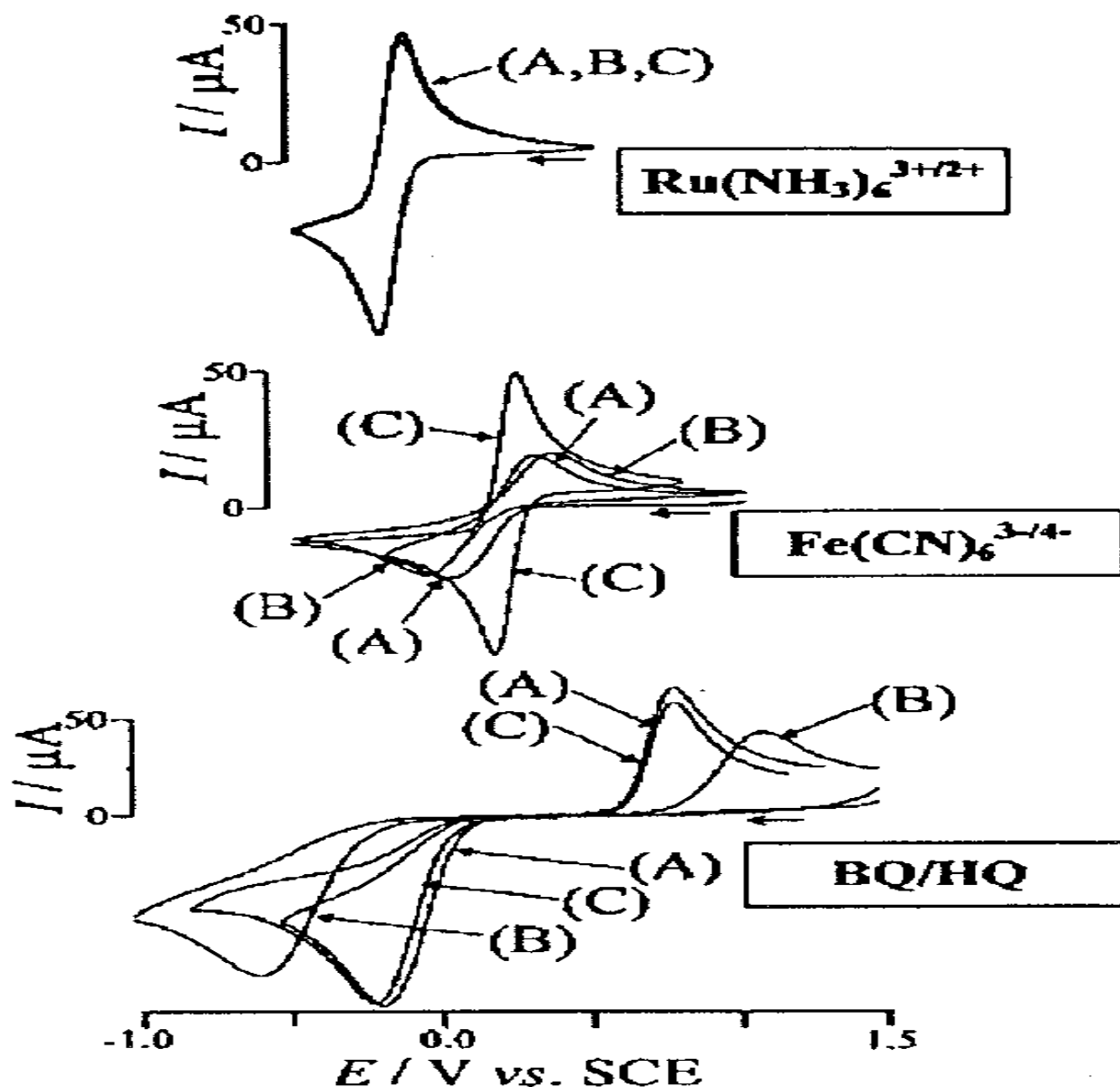
# VLIV OBSAHU DOPANTU

- Elektrochemické reakce probíhající mechanismem vnější sféry (outer-sphere) jsou na BDDFE reversibilnější nežli reakce probíhající mechanismem vnitřní sféry (inner-sphere) při nichž dochází ke vzniku či zániku vazeb mezi atomy.
- Systémy s relativně pozitivnějším rovnovážným potenciálem jsou reverzibilnější nežli systémy s potenciálem negativnějším
- Na silně dopovaných BDDFE s kovovějším charakterem povrchu probíhají reakce reverzibilněji nežli na površích s menším obsahem dopantu a tudíž spíše polovodičovým charakterem.

# VIL KVALITY BDDFE NA ELEKTROCHEMICKÉ CHOVÁNÍ

- V závislosti na charakteru, kvalitě a případné předúpravě BDDFE můžeme tudíž pozorovat reverzibilní, kvazireverzibilní či ireverzibilní chování řady testovacích systémů
- Tvar těchto voltamogramů neodpovídá učebnicovým charakteristikám příslušných systémů, což zřejmě souvisí s různou rychlostí přenosu elektronů na různých krystalových rovinách
- Stejně jako u jiných elektrodových materiálů i v případě BDDFE je systém  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  relativně nejméně citlivý na aktuální stav elektrodového povrchu, takže poskytuje prakticky stejné cyklické voltamogramy pro mechanicky, katodicky i anodicky předupravenou BDDFE.

# TESTOVACÍ SYSTÉMY



A - BDDFE mechanicky  
**vyleštěná aluminou**

B – BDDFE po **anodické  
předúpravě** cyklováním  
potenciálu v 1M  $\text{HNO}_3$   
mezi 0 a + 5 V proti  
nasycené kalomelové  
elektrodě

C – BDDFE po **katodické  
předúpravě** cyklováním  
potenciálu v 1M  $\text{HNO}_3$   
mezi 0 a - 2 V proti  
nasycené kalomelové  
elektrodě.

# OBNOVENÍ POVRCHU BDDFE

- Leštění emulsí oxidů kovů či diamantových částíček
- Působení vodíkové, fluorové či kyslíkové plasmy
- Působení extrémních katodických či anodických potenciálů
- Desorpce působením paprsku elektronů či intenzivním UV zářením

# LASEROVÁ AKTIVACE

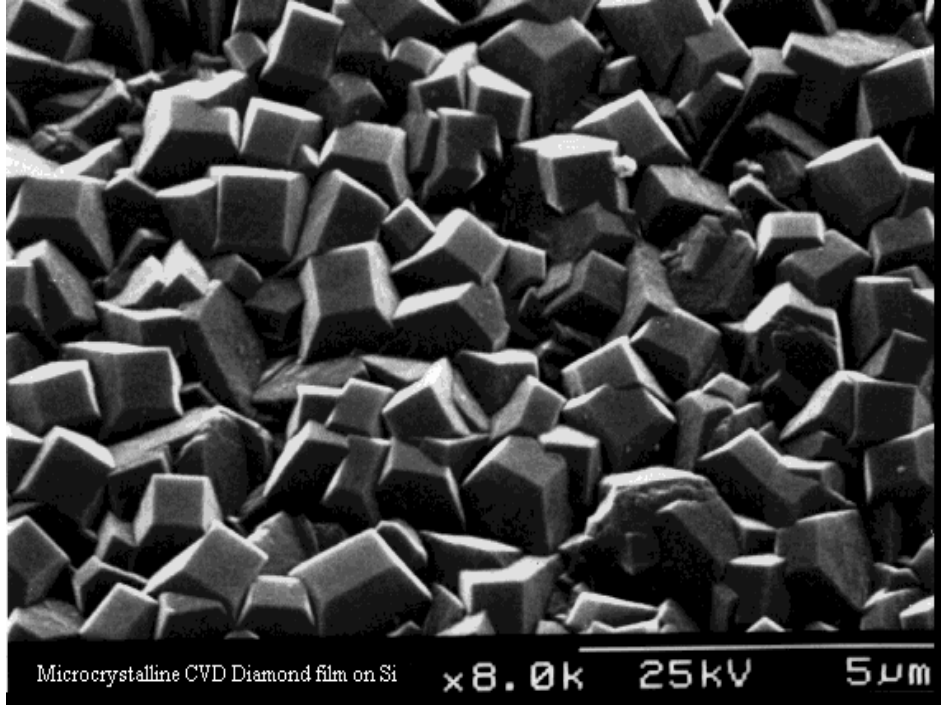
- Převážně o termální proces vysoce lokalizovaný na povrchu elektrody
- Krátká doba pulsu (řádově 10 ns) umožňuje aktivaci bez nadměrného zahřátí celé elektrody. To umožňuje pracovat se systémy tradičně pasivující elektrody
- Tepelná energie se v diamantu rychleji rozptýluje a v důsledku optické transparentnosti diamantu se nekoncentruje na jeho povrchu
- Negativním důsledkem je ovšem omezená možnost odstraňovat laserovou aktivací opticky transparentní filmy, jaké vznikají například při anodické oxidaci fenolů, či velmi malé ostrůvky deponovaných kovů

# CHEMICKÁ MODIFIKACE BDDFE

- Po jejich plasmatické či elektrochemické předúpravě
- Elektrochemická funkcionalizace dusíkatými funkčními skupinami v kapalném amoniaku
- Fotochemická kovalentní modifikace nejrůznějšími organickými funkčními skupinami, která umožňuje kovalentní immobilizaci enzymů či proteinů na jejich povrchu. Takto připravené sensory bývají velmi citlivé k oxidovatelným analytům např. fenolického typu s minimální interferencí kyslíku díky jeho mimořádně vysokému přepětí
- Prostá adsorpce vhodného hemu a křenové peroxidázy poskytuje stabilní sensor s enzymatickým pokrytím použitelný pro konstrukci biosensorů založených na detekci peroxidu vodíku.

# DETEKCE VE VSÁDKOVÉM USPOŘÁDÁNÍ

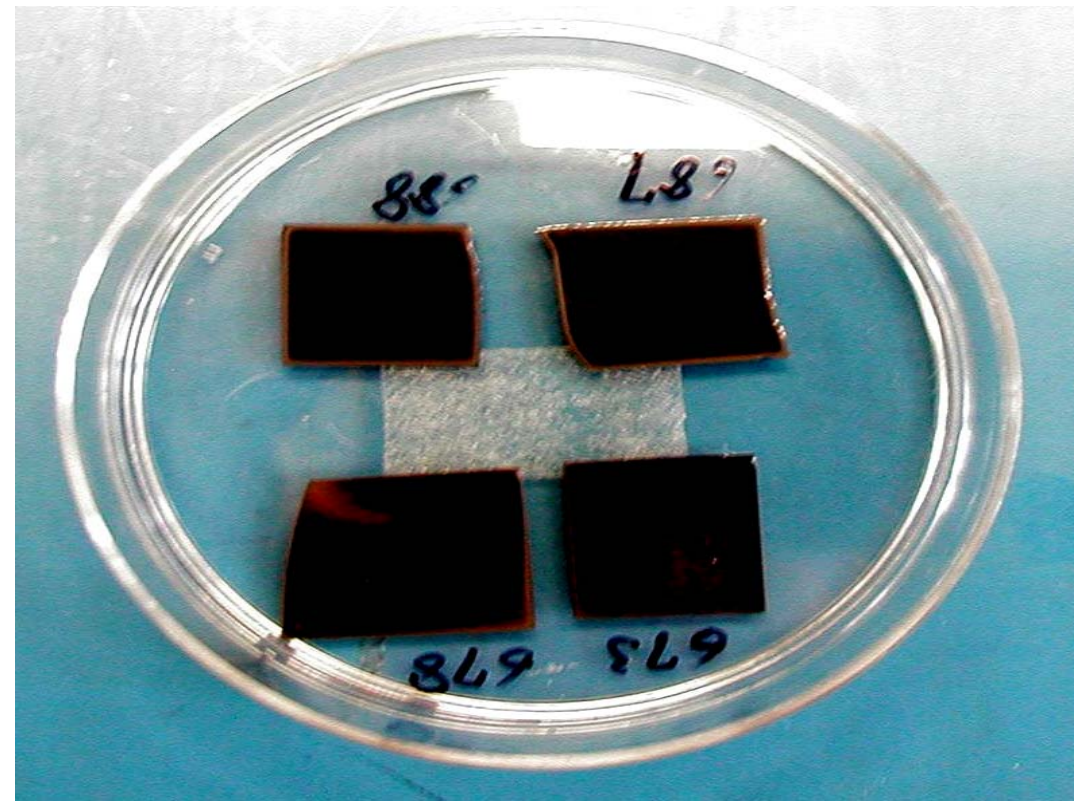
- Cyklická voltametrie
- Diferenční pulsní voltametrie
- Square wave voltametrie
- Hydrodynamická voltametrie
- Laser ablation voltametrie
- Chronoamperometrie
- Chronocoulometrie
- Sonoelektrochemie



## $\mu$ -BDDFE

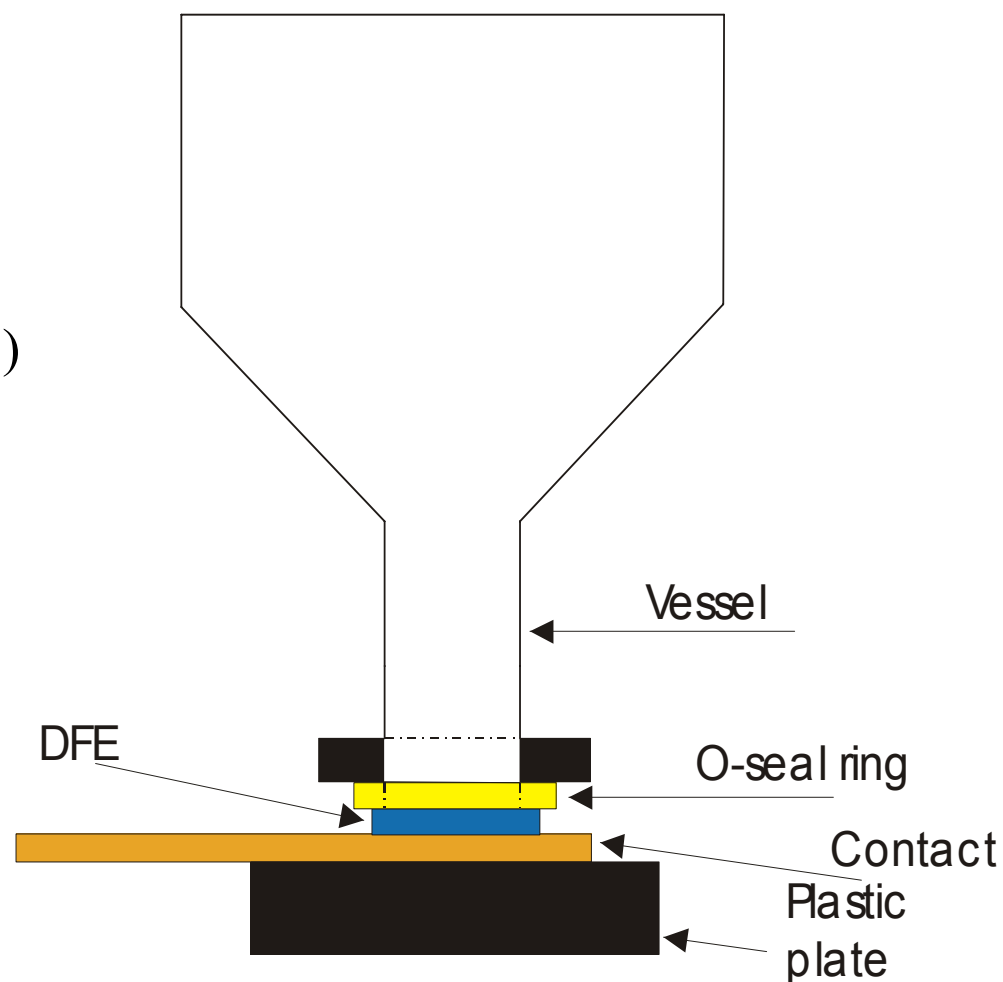
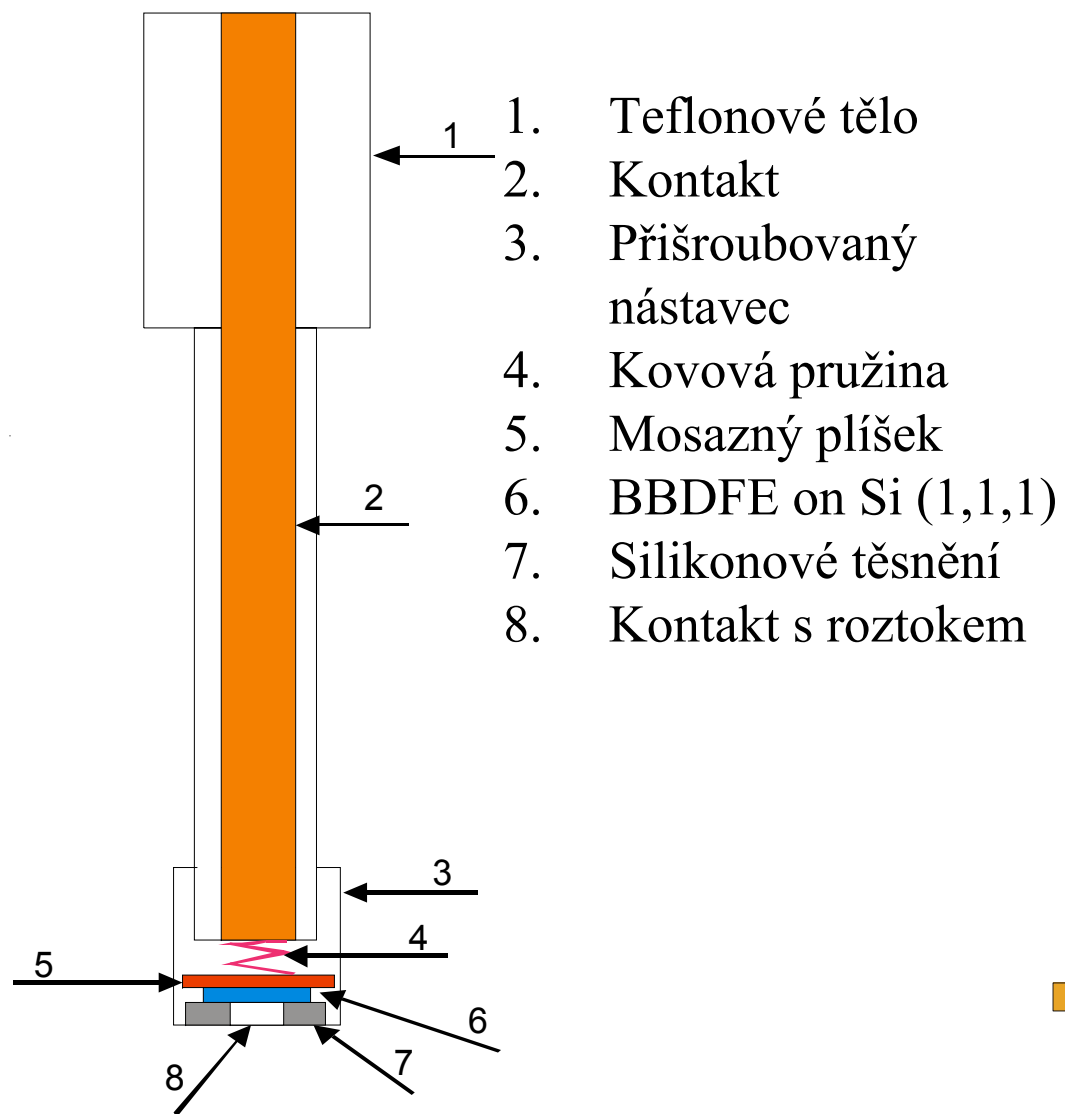
Připravena metodou CVD na  
křemíkové destičce  
v komerčně dodávaném reaktoru  
(1,5 kW, ASTeX Inc., Lowell, MA)  
na Michiganské státní univerzitě

- tloušťka filmu 5  $\mu\text{m}$
- velikost krystalků 1 – 3  $\mu\text{m}$
- pouze  $\text{sp}^3$  uhlík
- hydrogenovaný povrch

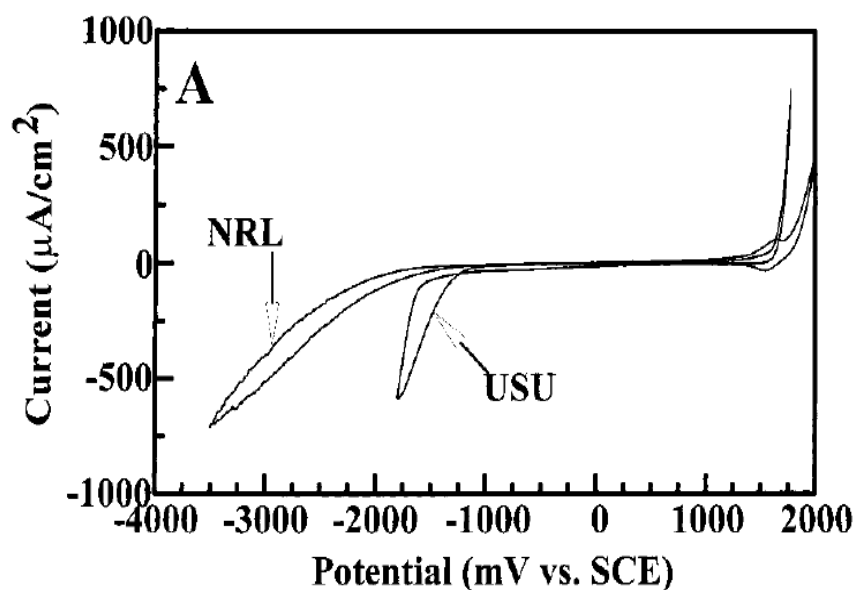




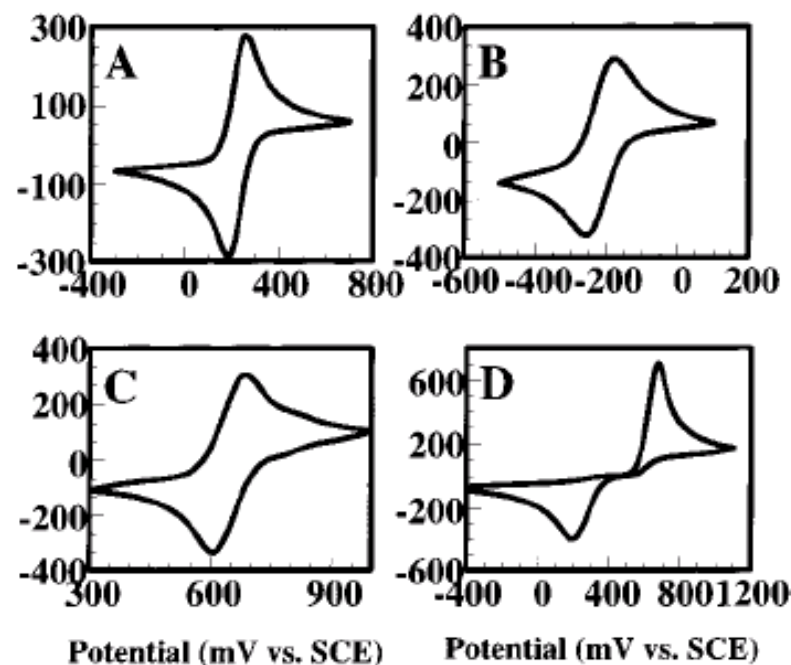
# BDDFE – velký potenciálový rozsah - nízký šum- nízká pasivace- mechanická robustnost - biokompatibilita



# Elektrochemické vlastnosti diamantu



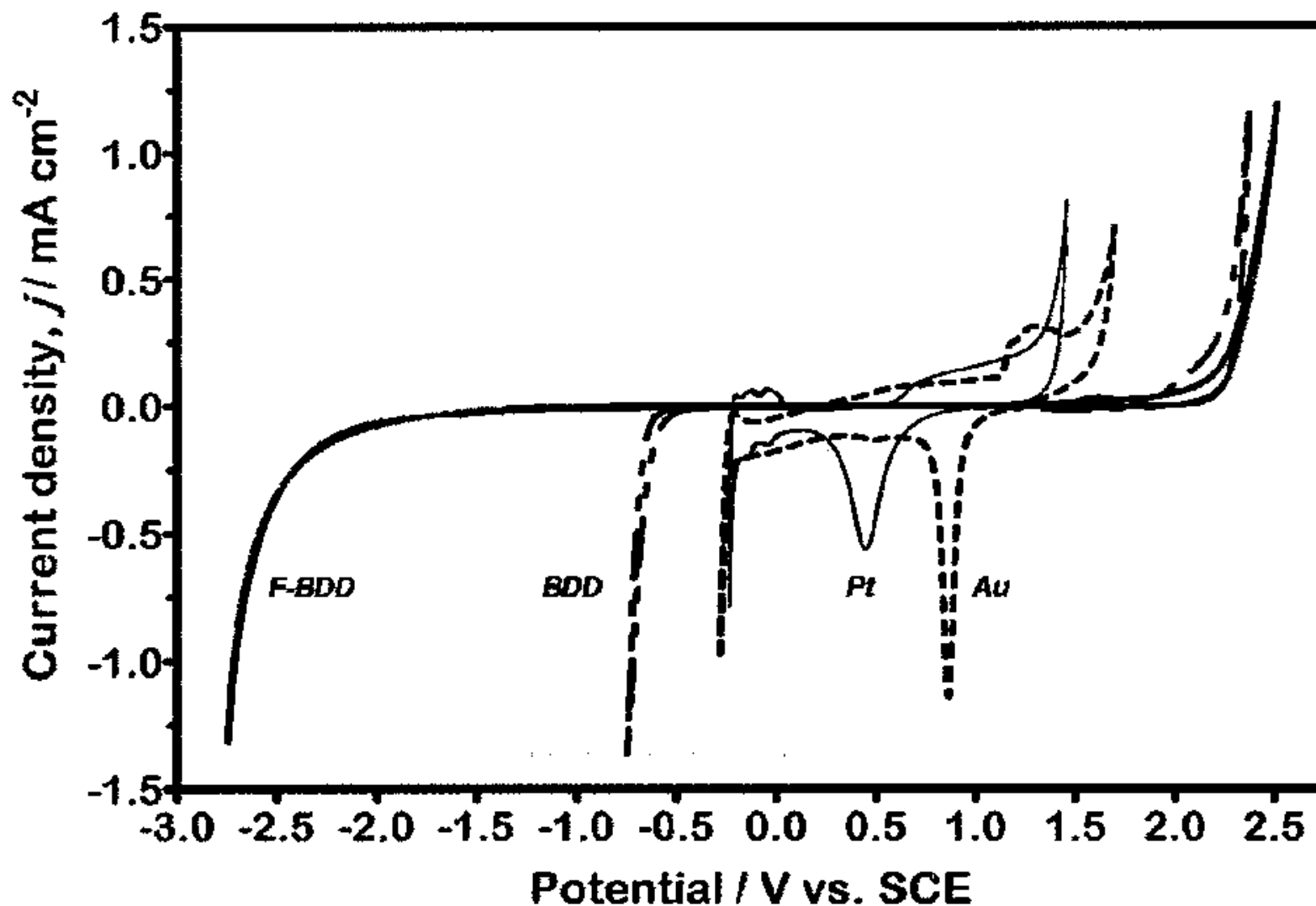
Cyklické voltamogramy měřené na dvou polykrystalických diamantových filmech v 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> při 0,1V/s



Cyklické voltamogramy A - 1mM Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> v 1M KCl, B - 1mM Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+/2+</sup> v 1M KCl, C - 1mM IrCl<sub>6</sub><sup>2-/3-</sup> v 1M KCl, D - 1mM dopamin v 1M HClO<sub>4</sub>, 0.1 V/s

*Granger M.C.; Witek M.; Xu J.; Wang J.; Hupert M.; Hanks A.; Koppang M.D.; Butler J.E.; Lucazeau G.; Mermoux M.; Strojek J.W.; Swain G.M. Anal.Chem. 2000, 72, 3793*

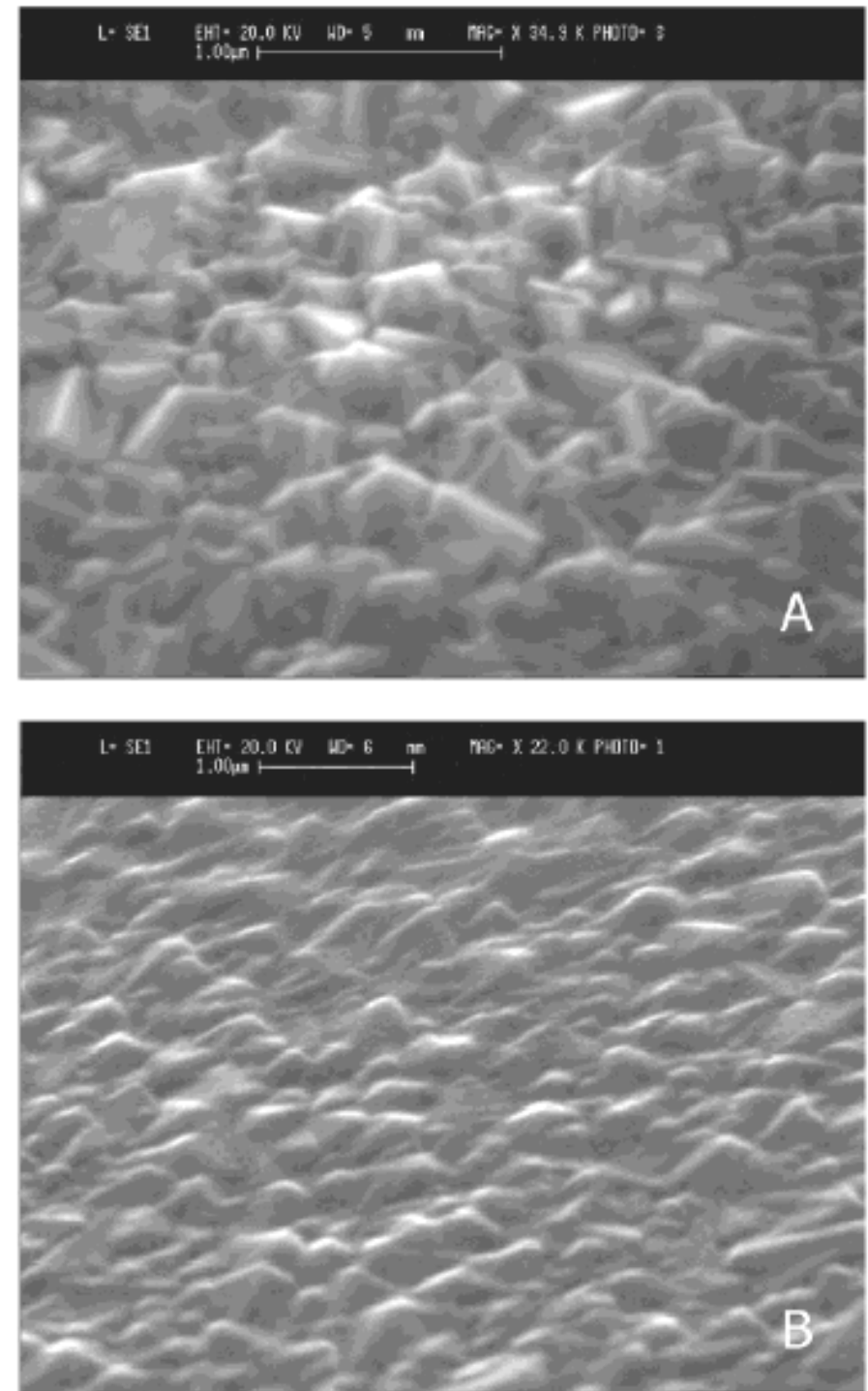
# Potenciálové okno na diamantových elektrodách



**Figure 4.** Comparison of CV curves for BDD, fluorinated BDD, platinum, and gold electrodes, in 1 M  $\text{HClO}_4$ . Scan rate:  $0.2 \text{ V s}^{-1}$ .

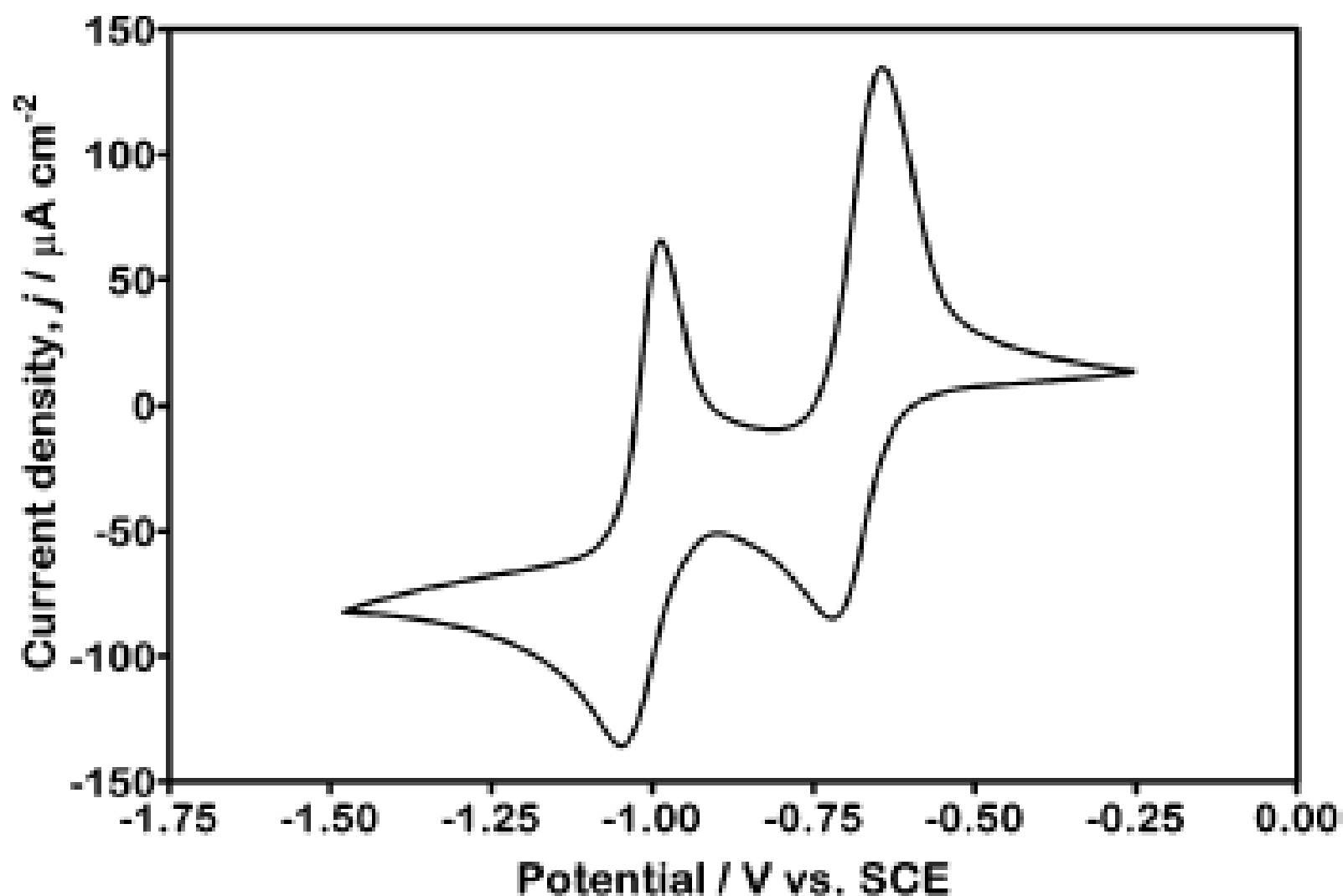
# Fluorovaná BDDFE

Vylučování vodíku  
evidentně probíhá  
cestou tvorby  
volných vodíkových  
radikálů



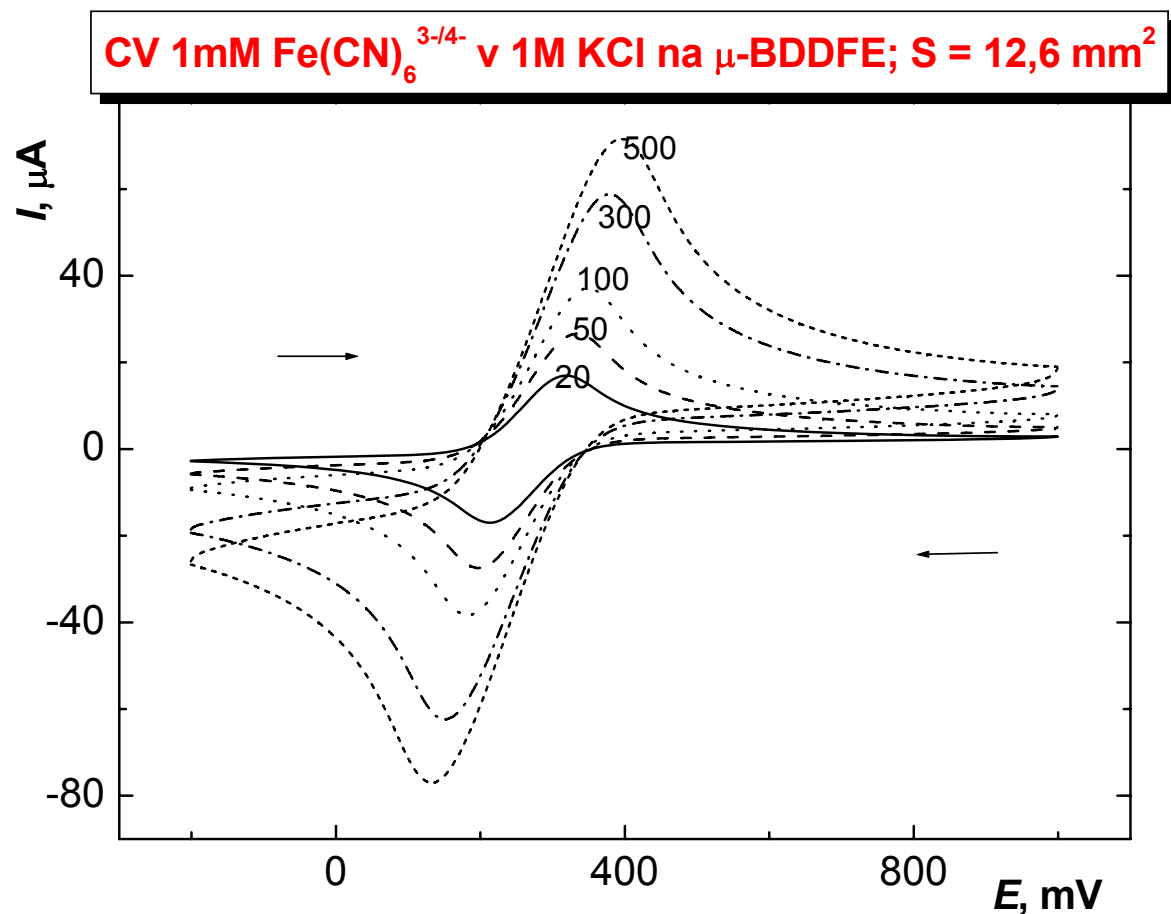
**Figure 1.** Scanning electron microscopy images of a pristine BDD sample (A) and a fluorinated one (B).

# Fluorovaná BDDFE

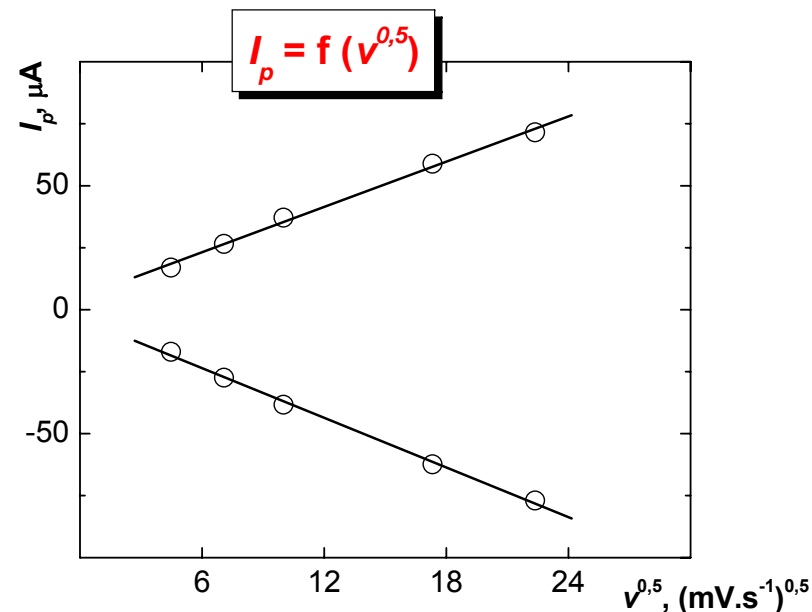


**Figure 5.** CV curve for 0.5 mM methyl viologen ( $\text{MV}^{2+}$ ) in 1 M NaCl, recorded at the fluorinated BDD electrode (room temperature). Scan rate:  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ .

# Testování elektrody redoxním systémem ferrokyanid/ferrikyanid



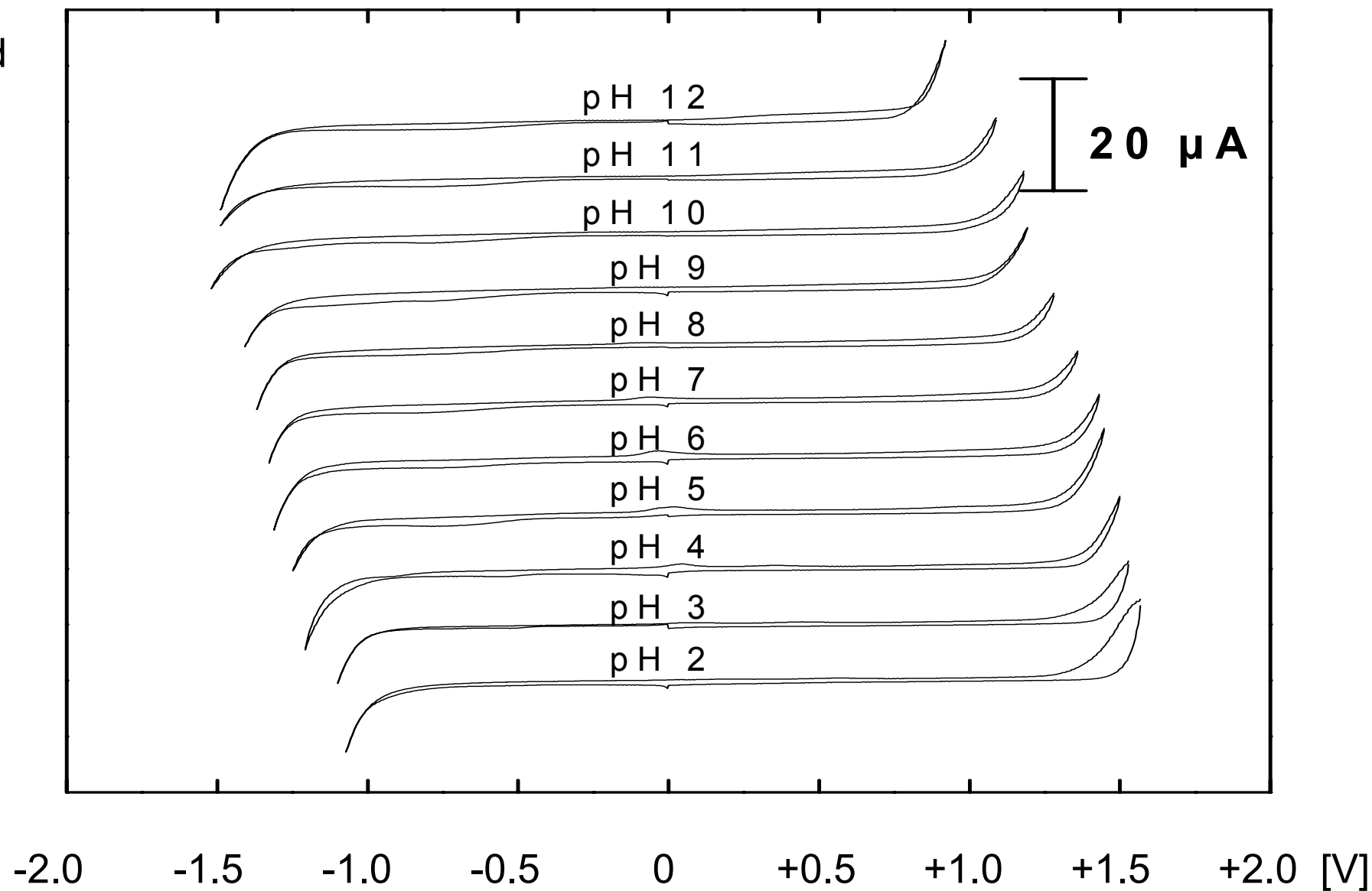
$v$ $\text{mV.s}^{-1}$	$\Delta E$ $\text{mV}$	$ I_{\text{red}}/I_{\text{ox}} $ -
20	106	1,00
50	143	1,04
100	164	1,03
300	226	1,06
500	264	1,08



# Potenciálové okno na BDDFE

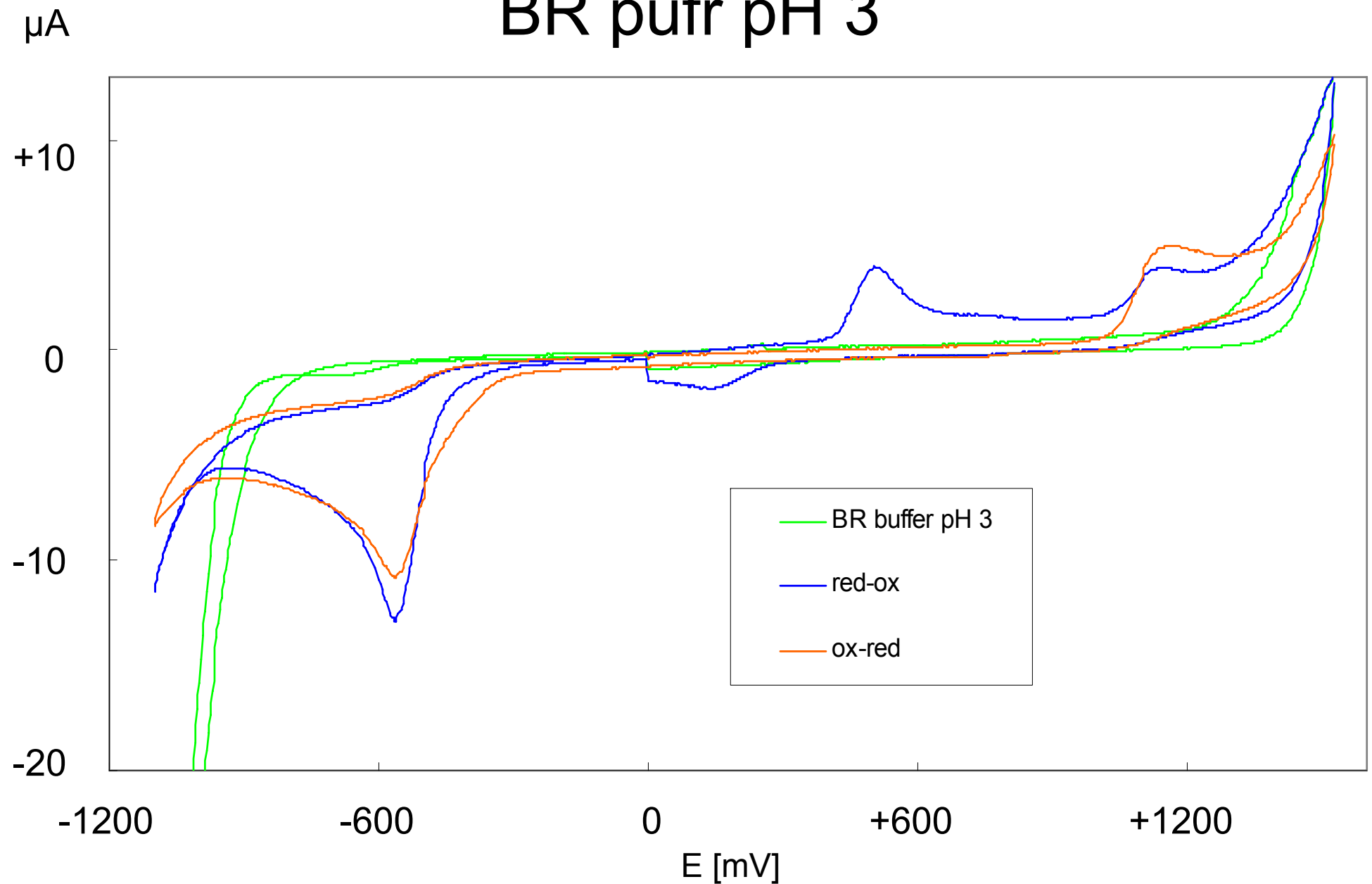
## BR pufr pH 2 - 12

Proud



# CV 2-nitrofenol na BDDE

## BR pufr pH 3

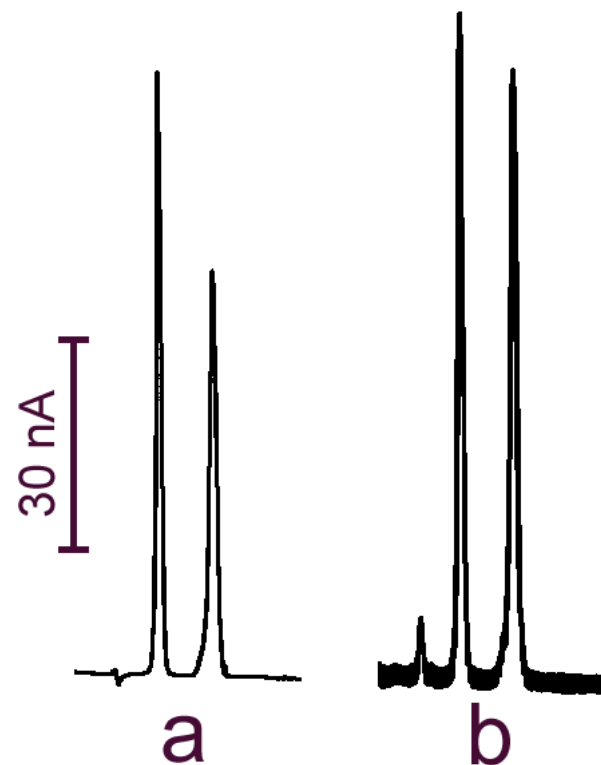
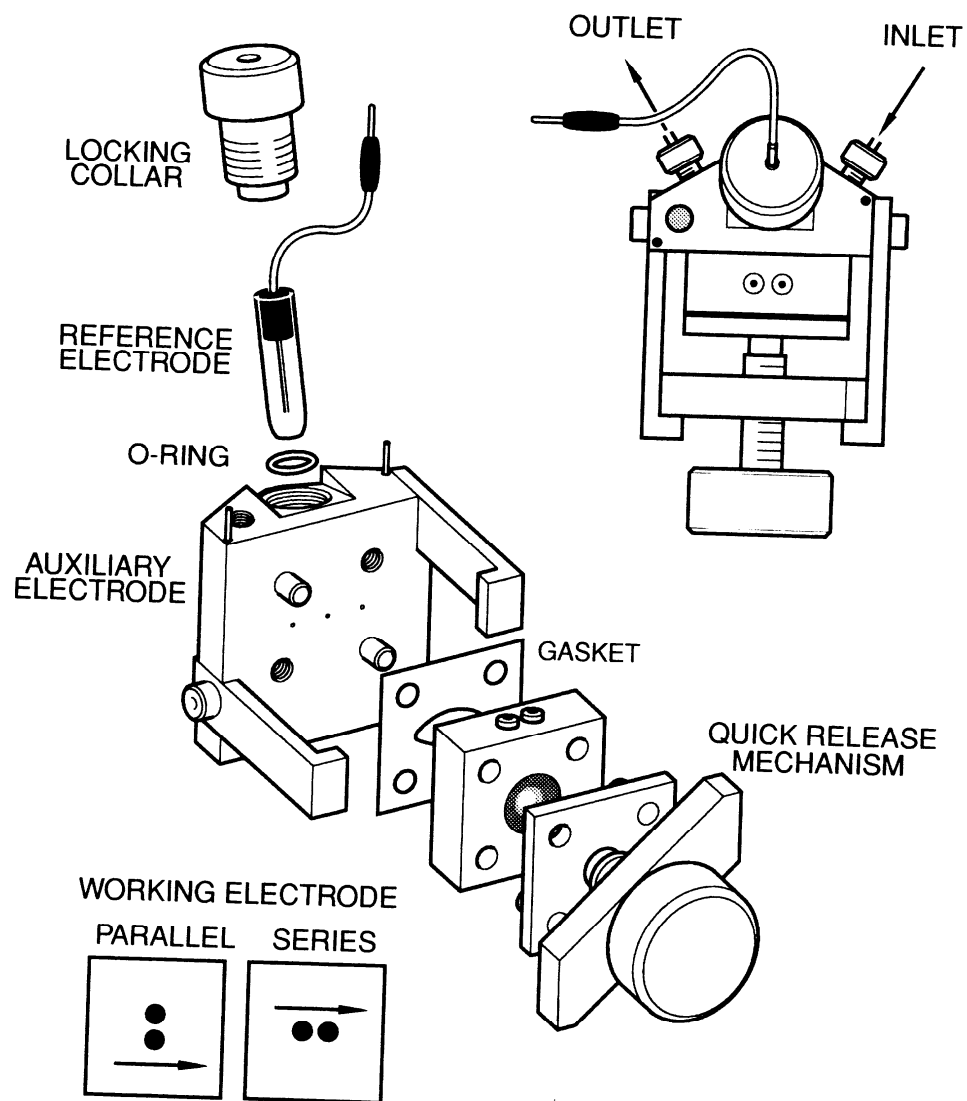




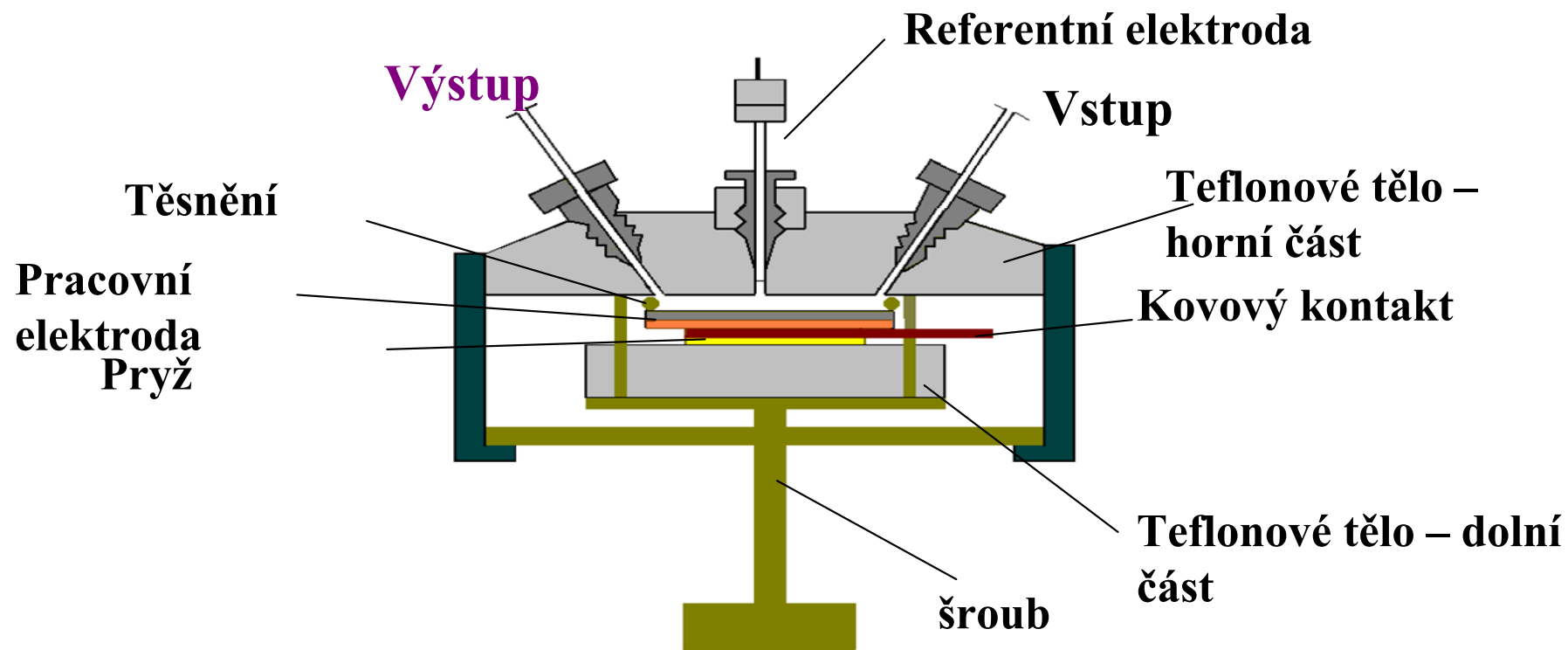
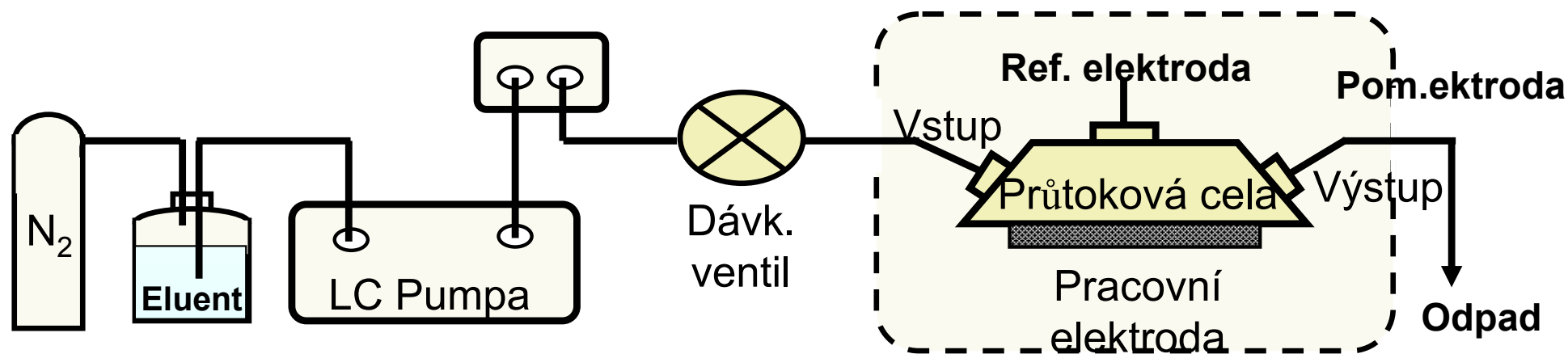
# AMPEROMETRICKÁ DETEKCE V PRŮTOKOVÉM USPOŘÁDÁNÍ

- Používá ve spojení s miniaturizovanými separačními systémy
- A. technologie výroby miniaturizovaných elektrod a detekčních obvodů je dostatečně zvládnutá,
- B. změna elektrodových ploch z milimetrových na mikrometrové rozměry zpravidla nesnižuje detekční limity,
- C. elektrické obvody kontrolující detekční systém je možno integrovat s řídicími obvody separačních systémů a zachovat tak kompatibilitu celého zařízení,
- D. náklady na vývoj, výrobu a provoz zařízení představují zlomek ceny srovnatelně výkonných detekčních systémů jiného typu,
- E. elektrochemické detektory poskytují informaci o koncentraci detegovaných látek přímo ve formě snadno zpracovatelných elektrických signálů. Odpadá tak konverze jiných forem signálu (světelný tok, hmotnost, teplota atd.) na elektrický signál.

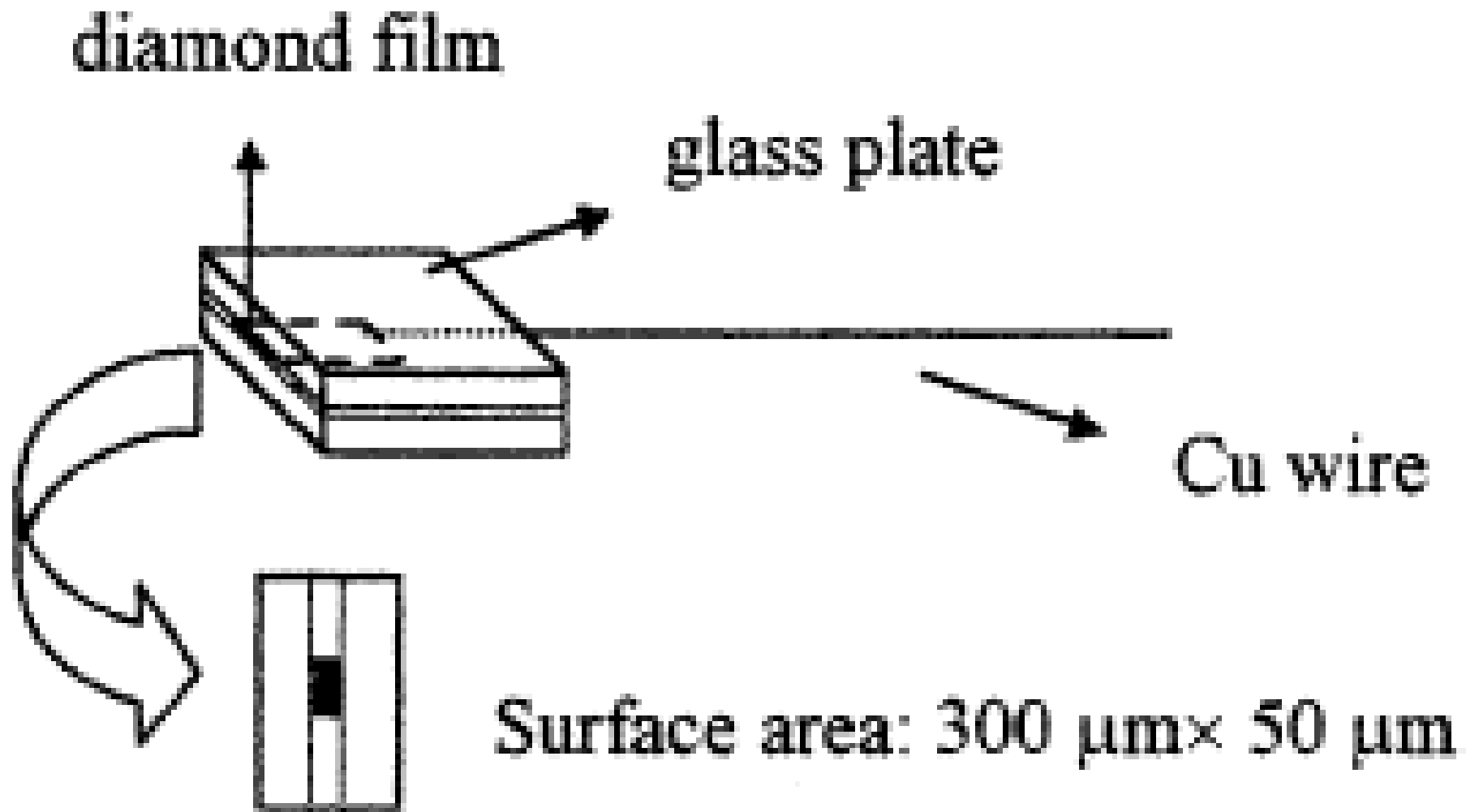
# HPLC-ED TL cela



1-AN a 1-AB ( $5 \cdot 10^{-6}$  M)  
na DFE(a) a GCE(b)



# Schéma detektoru s diamantovou mikročárovou elektrodou



# Vlastnosti mikroelektrod

## Proč mikroelektrody ?

- ✓ malé proudy, nízký ohmický úbytek napětí, možnost měřit ve velmi málo vodivém prostředí
- ✓ rychlý transport k elektrodě, sledování velmi rychlých dějů
- ✓ malé rozměry, měření *in-vivo*, využití v miniaturních detekčních celách

## Mikroelektrody dnes – disky, vlákna

uhlíková vlákna nebo tenké kovové drátky utěsněné v polymeru nebo ve skle

Nevýhody: omezené potenciálové okno, adsorbce analytů na povrch elektrody

# BDD mikroelektrody

## Elektrochemické leptání:

17%  $\text{CaCl}_2$  ve směsi

aceton/voda (1:1), 45 sec,

12 V (76  $\mu\text{m}$ ) či 3,5 V (10 a 25  $\mu\text{m}$ )

## Čištění a zavedení

### krystalizačních center:

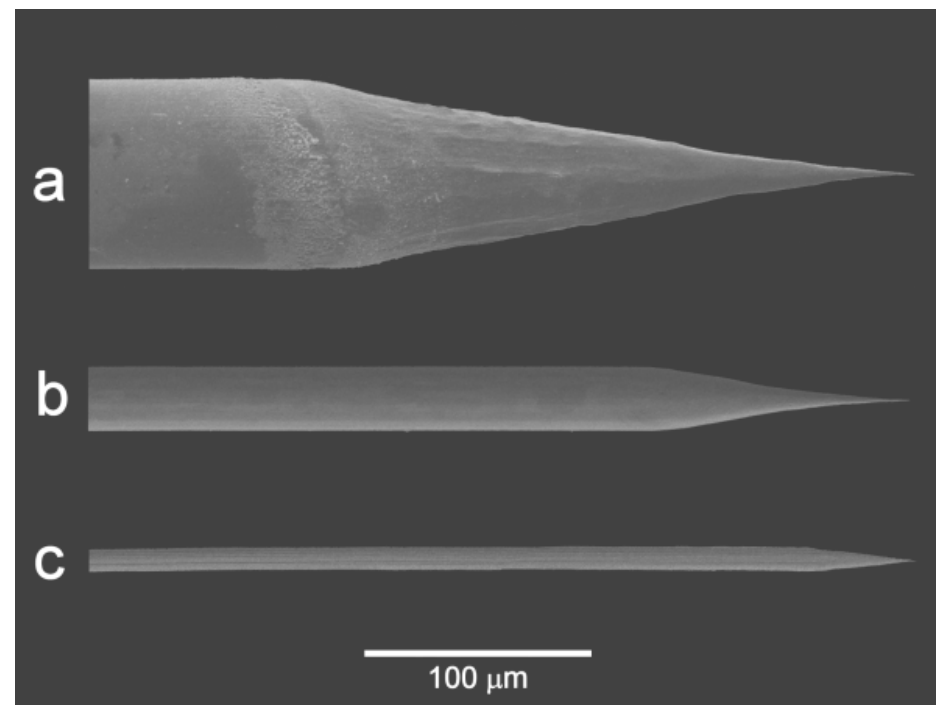
Sonikace v acetonu 5 min.,  
pak v suspenzi diamantového  
prášku (5 nm částice) 30 min

## Chemická depozice par

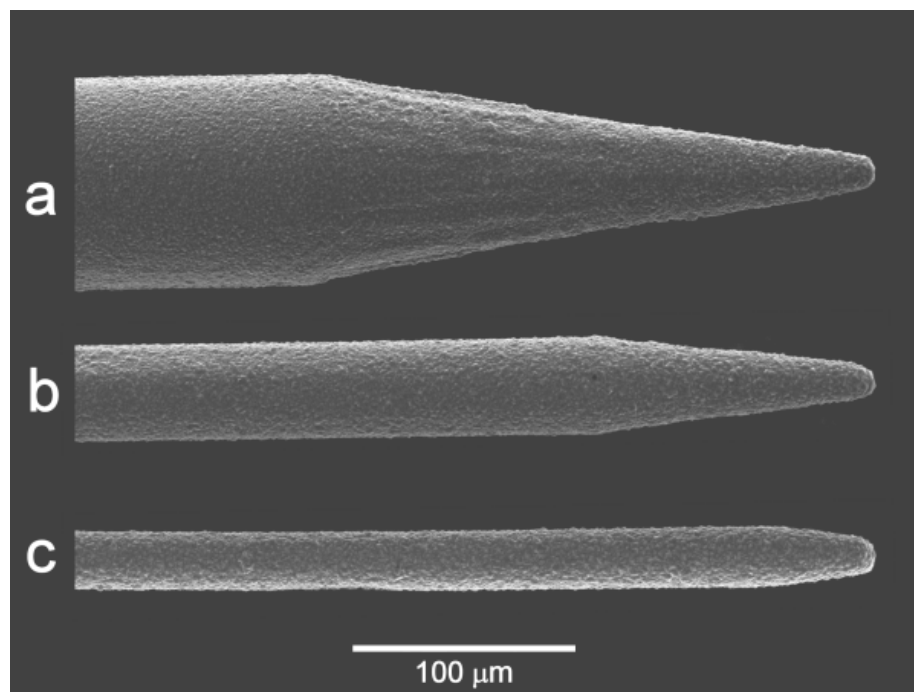
z plazmy - směs  $\text{CH}_4/\text{H}_2$

dopování borem z  $\text{B}_2\text{H}_6$

## Kontrola pokrytí - CVA

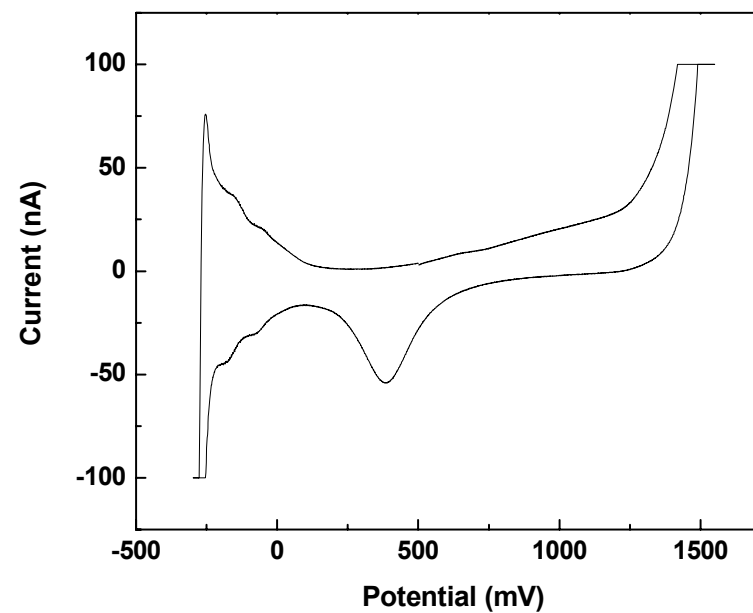
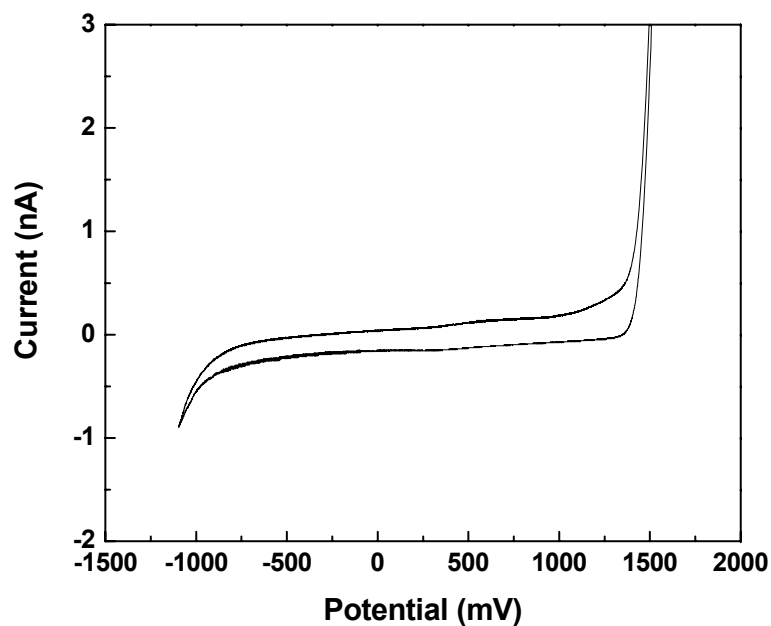


Platinové drátky s leptáním připraveným hrotem o průměru (a) 76  $\mu\text{m}$ , (b) 25  $\mu\text{m}$ , (c) 10  $\mu\text{m}$  a pokryté BDD filmem. Zvětšeno 300 $\times$ .



# Charakterizace diamantových mikroelektrod

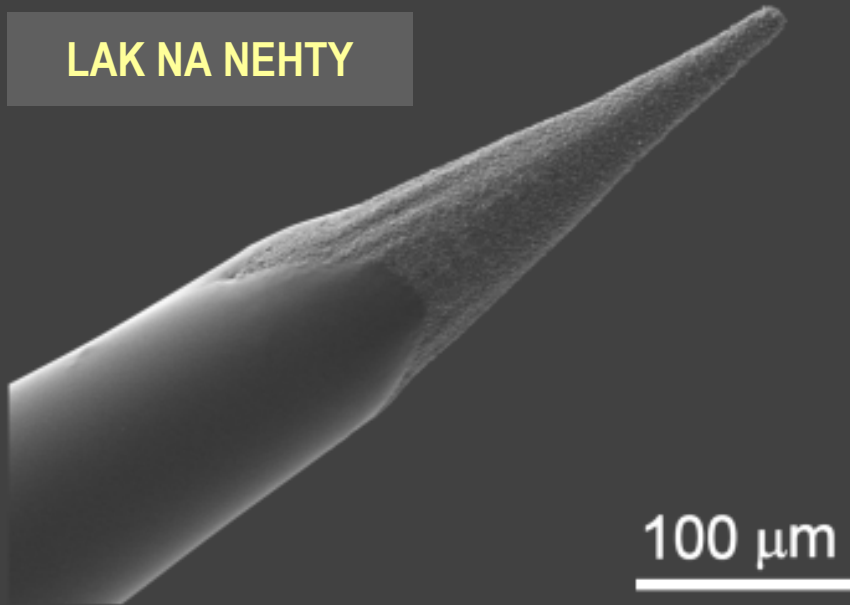
## CYKlickÁ VOLTAMETRIE – POSOUZENÍ KVALITY POKRYTÍ



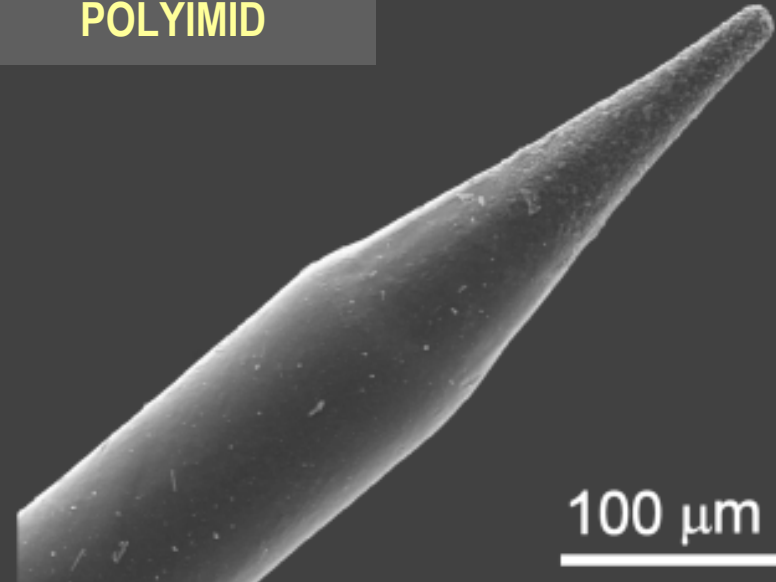
**Cyklické voltamogramy** měřené v 0,1 M  $\text{HClO}_4$  při 0,1 V/s.

(a) elektroda kvalitně pokrytá diamantem, (b) elektroda s nesouvislou diamantovou vrstvou

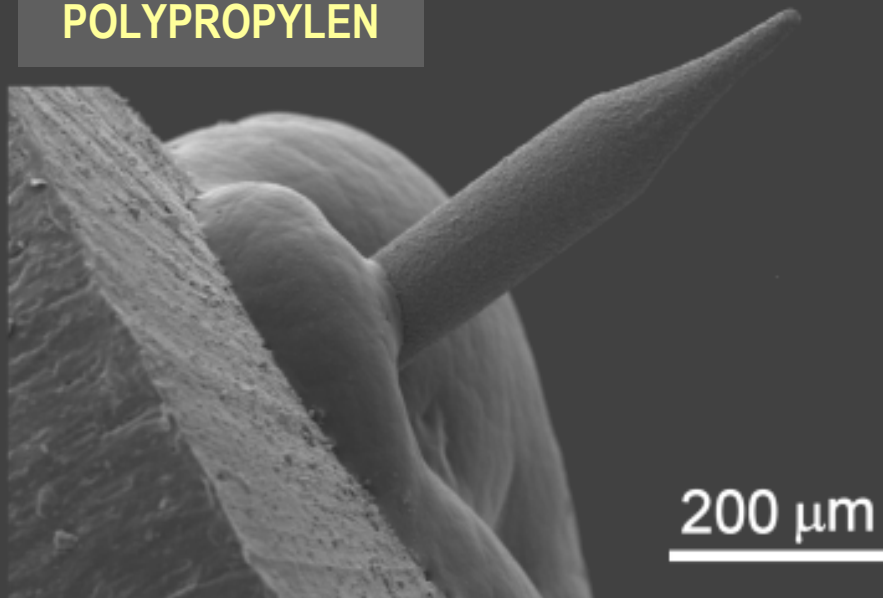
LAK NA NEHTY



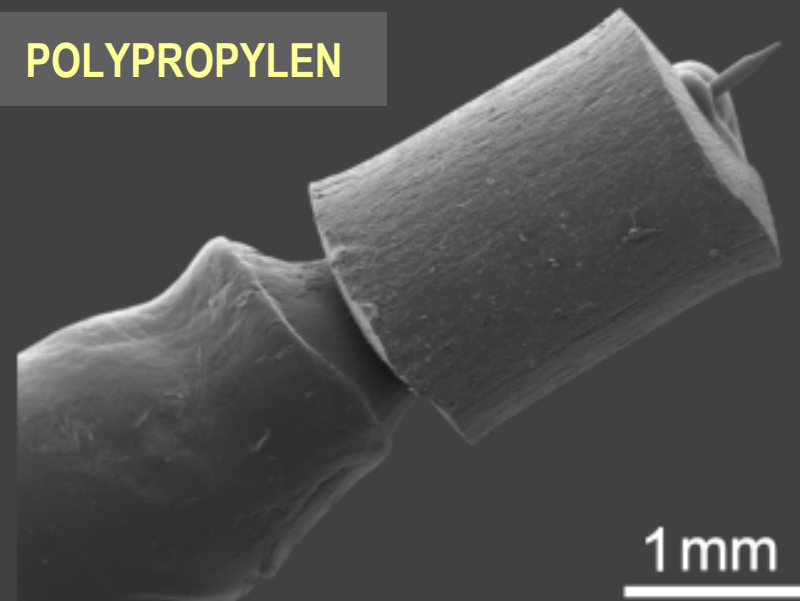
POLYIMID



POLYPROPYLEN



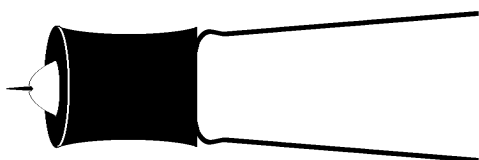
POLYPROPYLEN



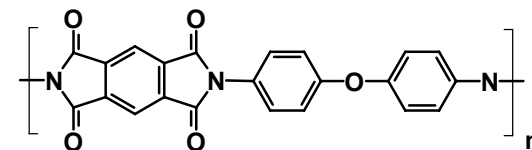


# Zmenšení plochy elektrody

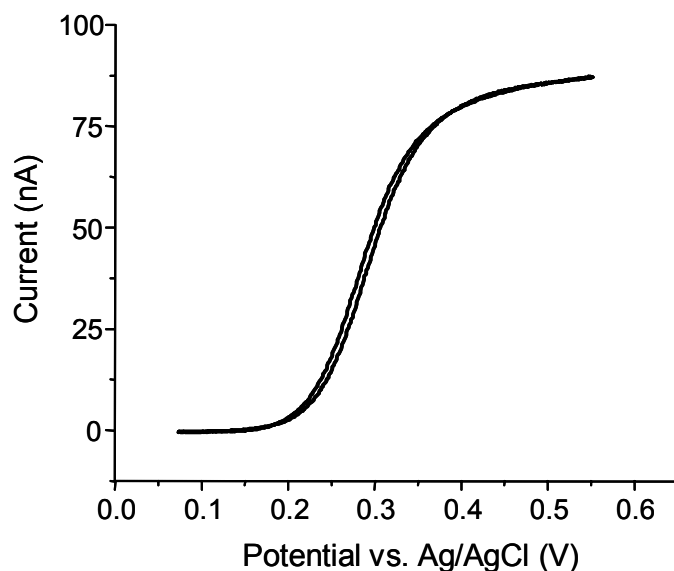
ZATAVENÍ DO POLYPROPYLENU



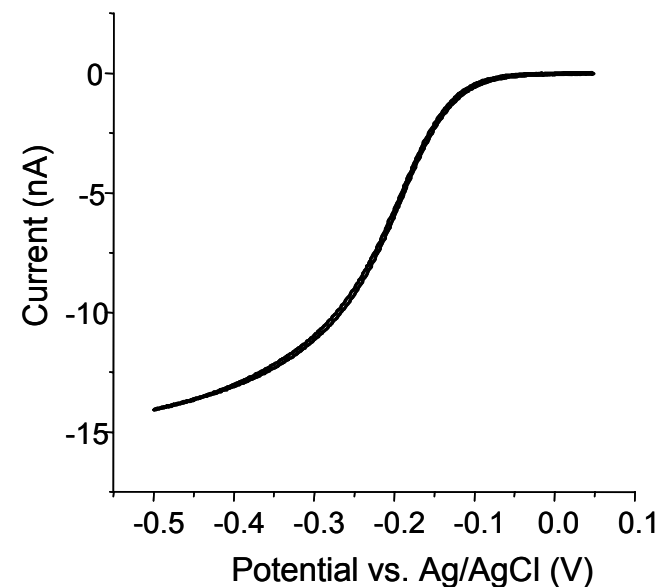
POKRYTÍ LAKEM NA NEHTY



POKRYTÍ POLYIMIDEM

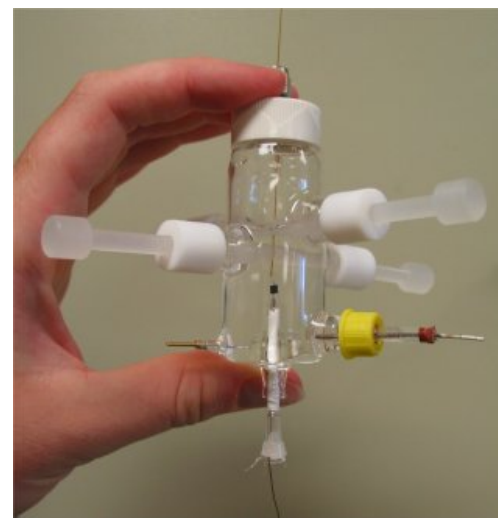
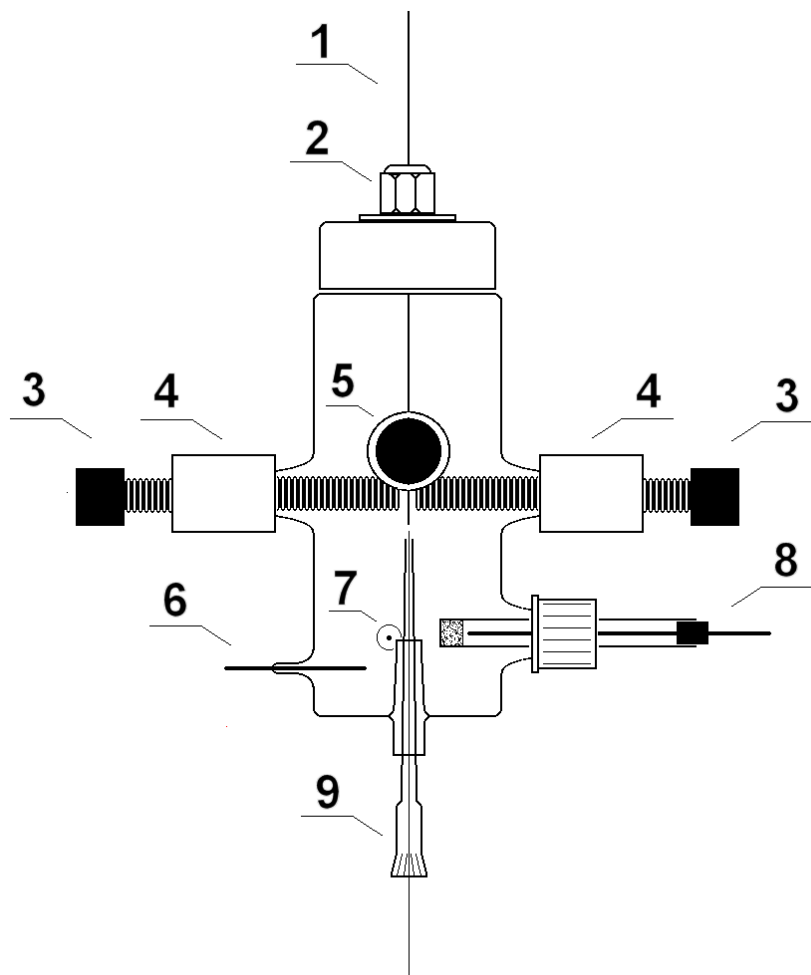


**Cyklický voltamogram** 1mM  $K_4[Fe(CN)_6]$  v 1M KCl při 10 mV/s. 75  $\mu$ m elektroda pokrytá polypropylenem / lakem na nehty.



**Cyklický voltamogram** 1mM  $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$  v 1M KCl při 10 mV/s. 75  $\mu$ m elektroda pokrytá polyimidem.

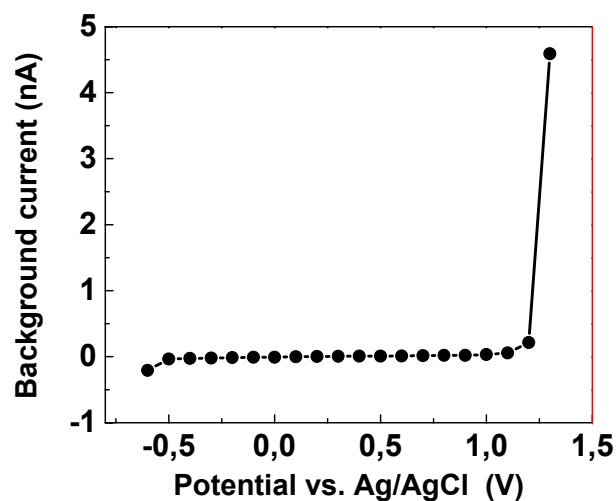
# Detekční cela pro BBDF mikroelektrody



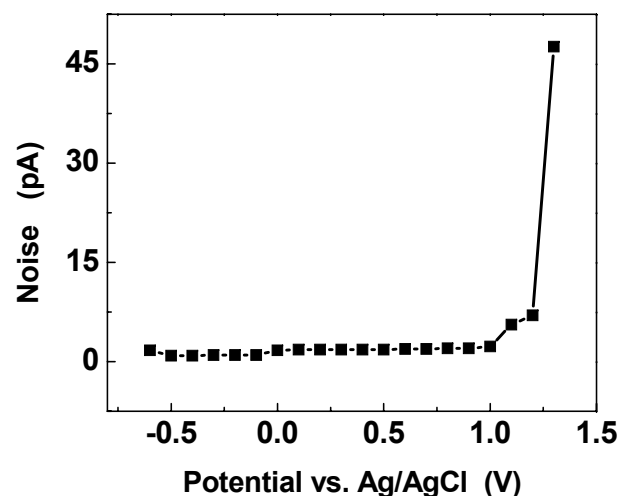
- 1) Konec separační kapiláry
- 2) Chromatografické šroubení
- 3) Kel-F šrouby pro přesné nastavení mikroelektrody proti kapiláře v x pozici
- 4) Teflonové jádro
- 5) Kel-F šrouby pro přesné nastavení mikroelektrody proti kapiláře v y pozici
- 6) Platinový drát pro připojení vysokého napětí
- 7) Platinový drát jako protielektroda
- 8) Ag/AgCl referenční elektroda
- 9) Pracovní BBDF mikroelektroda

# Charakterizace systému CZE s diamantovou mikroelektrodou

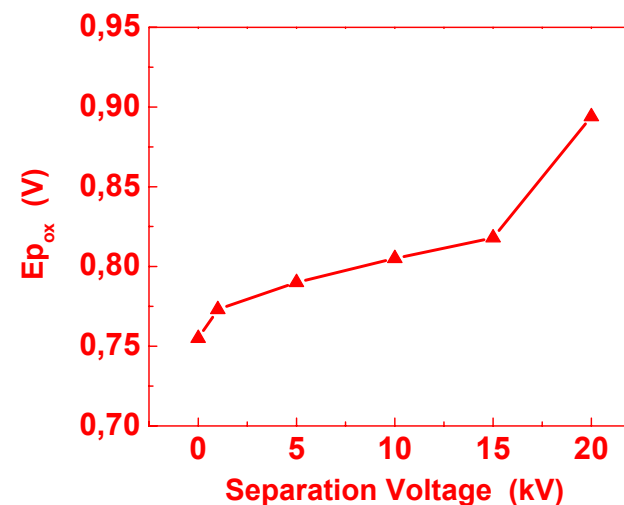
ZBYTKOVÝ PROUD



ŠUM



VAZBA S VYS. NAPĚTÍM – “DECOUPLING”



**Zbytkový proud a šum při různých detekčních vložených napětích.**

50 cm kapilára, 75  $\mu\text{m}$  I.D., 10 mM fosfátový pufr pH 7, separační napětí 8 kV,

**Vliv separačního napětí na potenciál pracovní elektrody.**

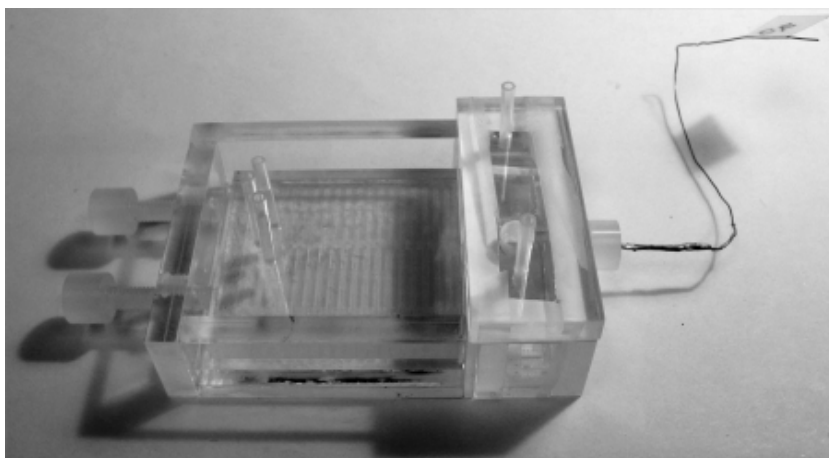
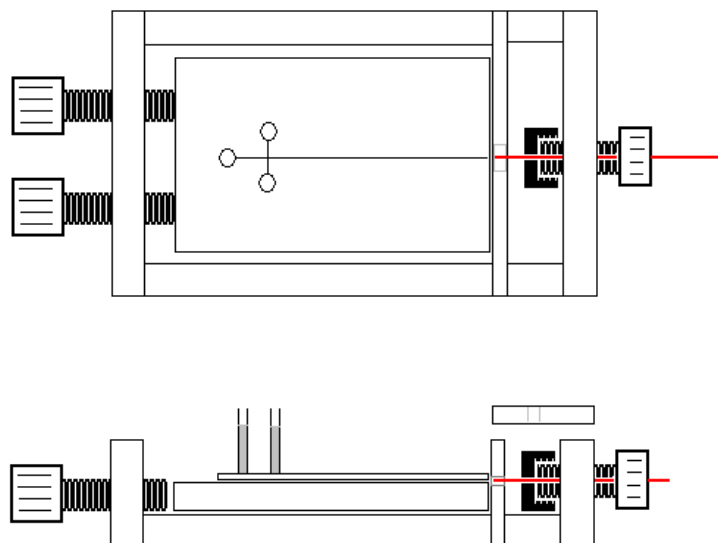
50 cm kapilára, 75  $\mu\text{m}$  I.D.,  $E_{p_{ox}}$  katecholu (0.1 mM roztok v 10 mM fosfátovém pufru pH 6) byly měřeny v CZE detekční cele.

# CZE, parametry kalibrační křivky

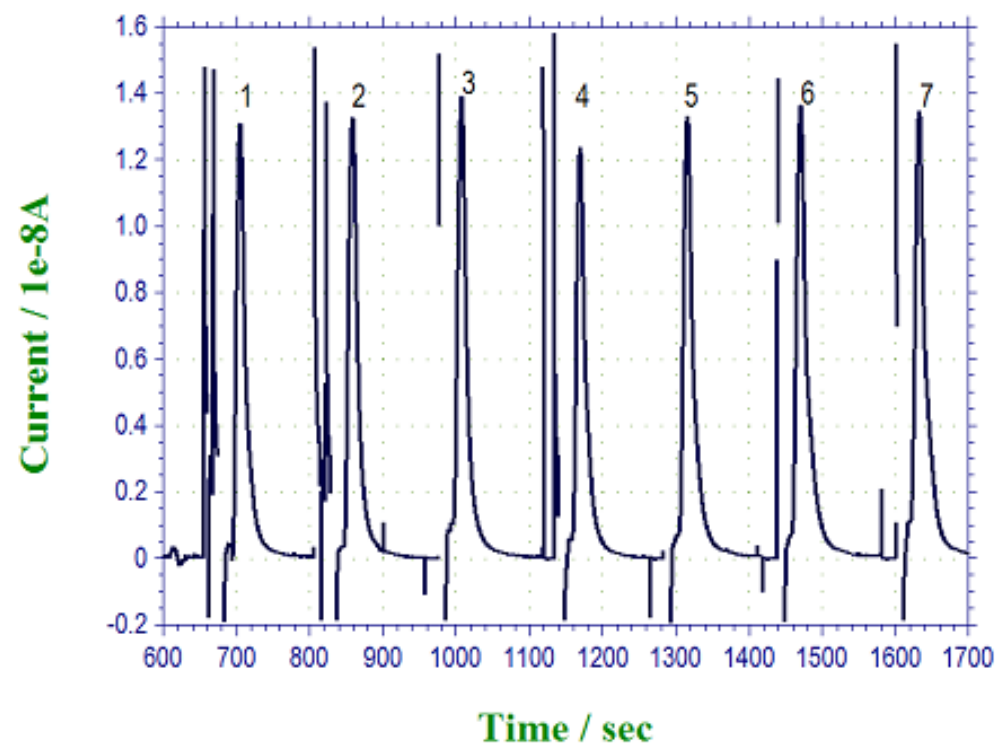
Parametr	dopamin	katechol
opakovatelnost výšky píku [%]	3.0	4.0
opakovatelnost plochy píku [%]	2.6	4.1
šířka píku $w_{h/2}$ [s]	$3.6 \pm 0.2$	$3.7 \pm 0.2$
lineární dyn. rozsah [mol/L]	$8 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-4}$
citlivost (směrnice) [mA.L.mol <sup>-1</sup> ]	129.7	85.2
korelační koeficient	0.9997	0.9979
koncentrační LOD [mol/L]	$7.8 \times 10^{-8}$	$1.2 \times 10^{-7}$
hmotnostní LOD [fmol]	1.7	2.6

30 cm kapilára, 75  $\mu$ m I.D. , 10 mM fosfátový pufr pH 6, sep. napětí 8kV, elektrokinetické dávkování 3s při 8kV, detekce při +1.1 V vs. Ag/AgCl, Opakovatelnost odezvy analytu byla vyhodnocena z 15 nástřiků 10  $\mu$ M analytu v pufru.

# Elektroforéza na čipu



## 2-NP



Fischer J., Barek J., Wang J.: Electroanalysis 18, 195–199 (2006).

**Pražské analytické centrum inovací**

Projekt CZ.04.3.07/4.2.01.1/0002 spolufinancovaný ESF a Státním rozpočtem ČR

**Děkuji Vám za pozornost**

