

Senzory na bázi pevných kompozitních materiálů

Tomáš Navrátil



*Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i., Dolejškova 3,
182 23 Praha 8, E-mail: Navratil@jh-inst.cas.cz*

Senzor

Součást zařízení pro snímání fyzikálních veličin. Jde zpravidla o převodníky sledovaných fyzikálních veličin na el. napětí nebo el. proud pro další zpracování v měřicích a řídicích systémech (Všeobecná Encyklopedie, 4. díl, Diderot, Praha 1998).

Verze 1: Pouze měrná (pracovní) elektroda

Verze 2: Měrná (pracovní) + referentní (+ pomocná) elektroda

Verze 3: Verze 2 + převodníky

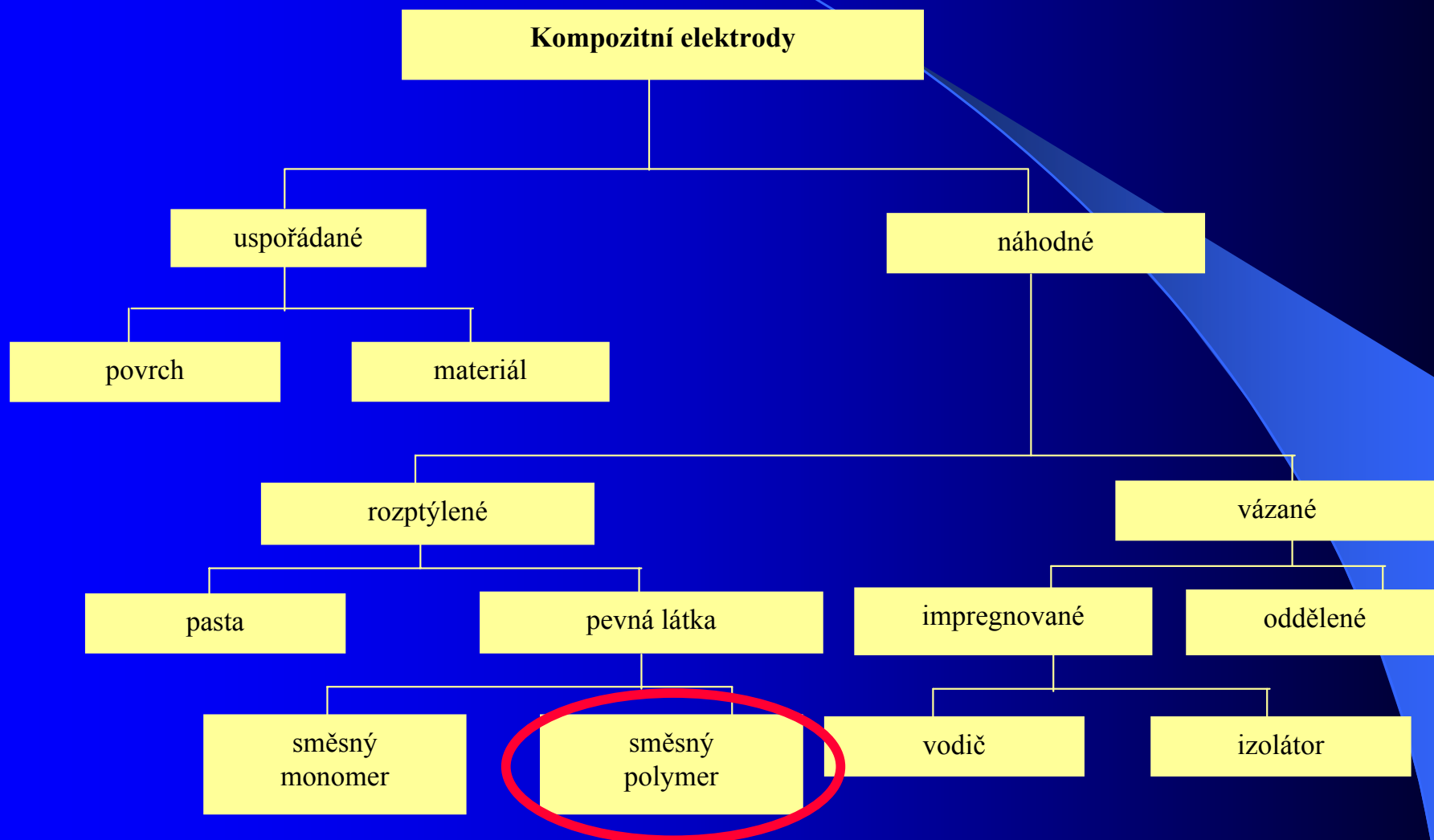
Pro účely této přednášky

Sensor = Měrná (pracovní) elektroda

Kompozitní elektroda

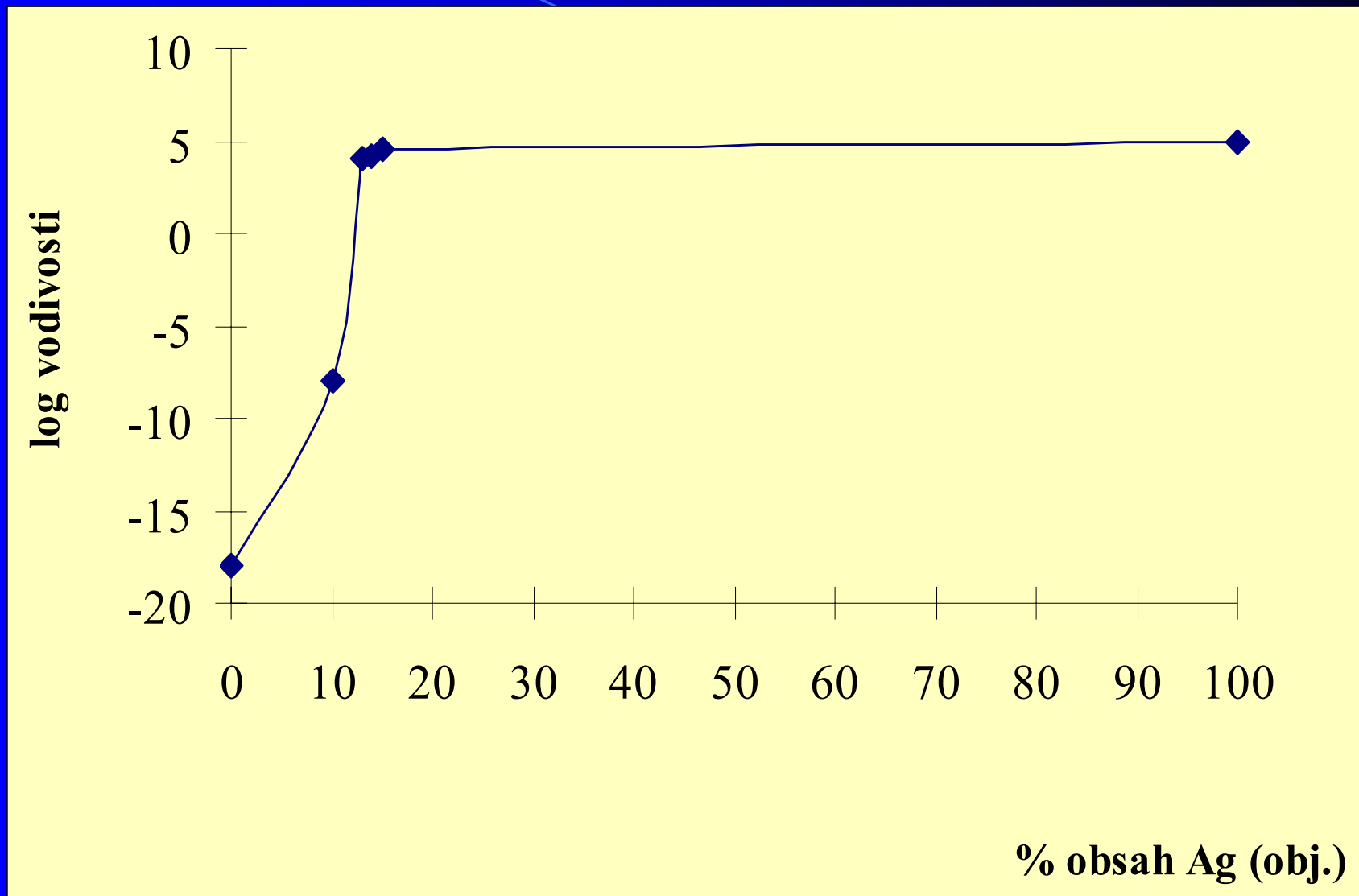
- Alespoň 1 vodivá složka (zlato, stříbro, grafit, amalgám apod.)
- Alespoň 1 nevodivá složka (monomer či polymer - polyakrylát, epoxid, polyvinyl chlorid (PVC), teflon, vinylacetát, polyester, polyethylen aj.)
- Přídavné složky – objemové modifikátory (kobalt ftalocyanin, Cu_2O , Ni/Cu, Mn, hexakvanoferát, methylenová modř, $\text{Ru}[(\text{tpy})(\text{bpy})\text{Cl}]\text{PF}_6$, jejich směsi, ...)
- Povrchové modifikátory (Nafion, enzymy: tyrosinasa, glukoso oxidasa, Au-Pd, RuO_2 , silica gel,...)

Klasifikační schéma pro kompozitní elektrody užívané v elektrochemii



Petersen, S. L., Tallman, D. E., Anal. Chem., 1988, 60, 82.
Tallman, D. E., Petersen, S. L., Electroanalysis, 1990, 2, 499.

Perkolační teorie



Závislost vodivosti kompozitní Ag elektrody na procentickém obsahu stříbra

Oblasti aplikací pevných kompozitních elektrod

Ampérometrické senzory v analýze

- ✓ Anorganické
- ✓ Organické

Techniky

- ✓ Voltametrie (DC, DPV, ...)
- ✓ Chronopotenciometrie
(potenciometrická stripping analýza (PSA)),
- ✓ HPLC,
- ✓ FIA,
- ✓ Luminiscenční techniky
- ✓ Kapilární elektroforéza
- ✓ aj.

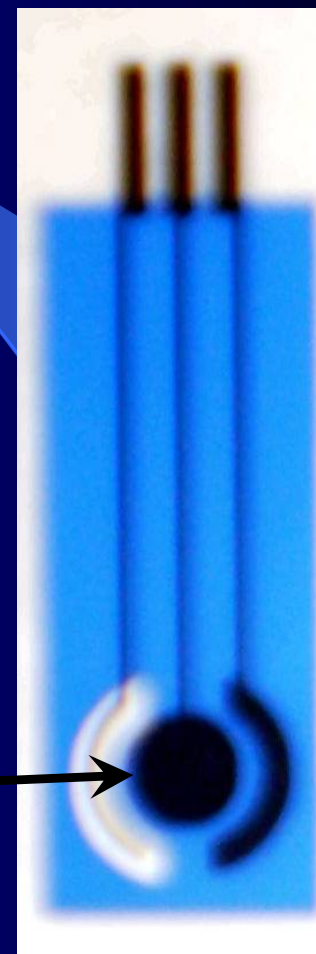
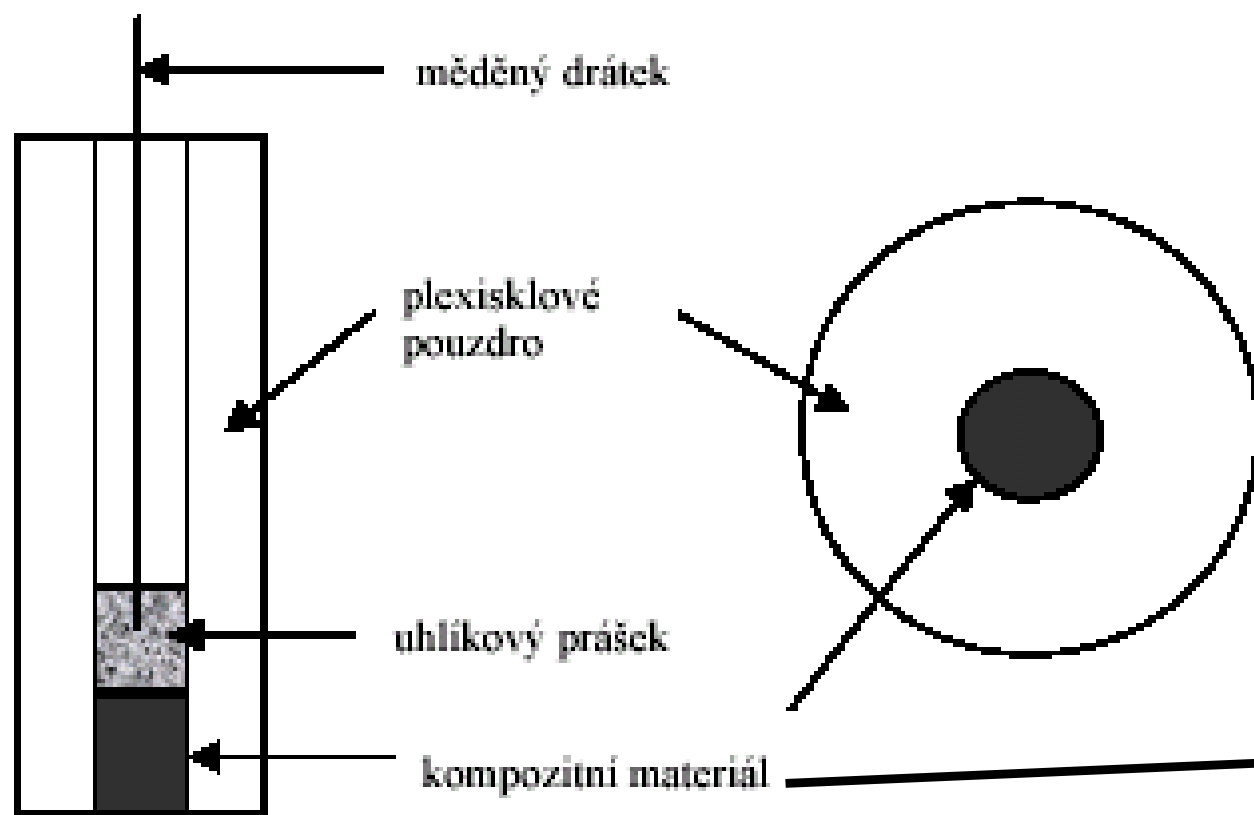
Prostředí

- ✓ Vodná
- ✓ Nevodná

Oblasti

- ✓ Pro vědecké účely (např. výzkum efektu UPD)
- ✓ Rutinní laboratoře

Schéma kompozitní elektrody



Senzory uváděné v této přednášce

➤ „Vlastní senzory“

- ❖ *Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.*
- ❖ *Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí*
- ❖ *Katedra analytické chemie, Chemicko-technologická fakulta, Tomská polytechnická univerzita*

➤ „Literární zdroje“

Testované

- Zlatá (CAuE) a stříbrná (CAgE) kompozitní elektroda:
 - ❖ Kovový prášek: 5-10 μm
 - ❖ Grafit: < 50 μm
 - ❖ Polymer: metakrylátová pryskyřice (Superacryl plus)
- Uhlíková (grafitová) elektroda – CCE
 - ❖ Grafit: < 50 μm
 - ❖ Epoxidová pryskyřice
- Stříbrná elektroda – AgE
 - ❖ Ag prášek: 5-10 μm
 - ❖ Polymer: metakrylátová pryskyřice (Superacryl plus)
- Stříbrná pevná amalgámová elektroda – AgSA-CE
 - ❖ Ag_2Hg_3 prášek: 5-10 μm
 - ❖ Polymer: Epoxid

Výroba kompozitních elektrod (obecně)

- Homogenizace směsi kovu a uhlíku
- Polymerizační kapalina (např. metakrylátová nebo epoxidová pryskyřice)
- Vtlačení pasty do elektrodového těla – délka 90 mm, vnější průměr 12 mm, vnitřní průměr 1 - 2,5 mm nebo přilepení na substrát
- Polymerizační proces – x hodin – nebo dle potřeby případně nutno zahřát v peci či **dodržet teplotní profil**
- Broušení – smirkové papíry různé zrnitosti
- Leštění – alumina (1,1; 0,5; 0,3 μm)
- Modifikace nebo pokrytí rtuťovým filmem či rtuťovým meniskem, enzymem...
- Elektrochemická aktivace a čištění

Výroba elektrod AgSA-CE

- Čerstvě připravený stříbrný pevný amalgám (AgSA: 60 % Hg, 40 % Ag) rozetřít v achátové misce;
- Ponechat do příštího dne pro úplné ztuhnutí;
- Znovu rozetřít do velice jemného stavu;
- Další postup jako u ostatních pevných kompozitních elektrod

Testované kompozitní stříbrné senzory

- Stříbro : Ceresin - 25 : 75
- Stříbro : Dentacryl® - 25 : 75
- Stříbro : Superacryl Plus® : Grafit - **20 : 60 : 20** –
- 40 : 40 : 20

Aktivní průměr elektrody: 1 mm – **2,5 mm**

Stříbro: 5 - 10 µm

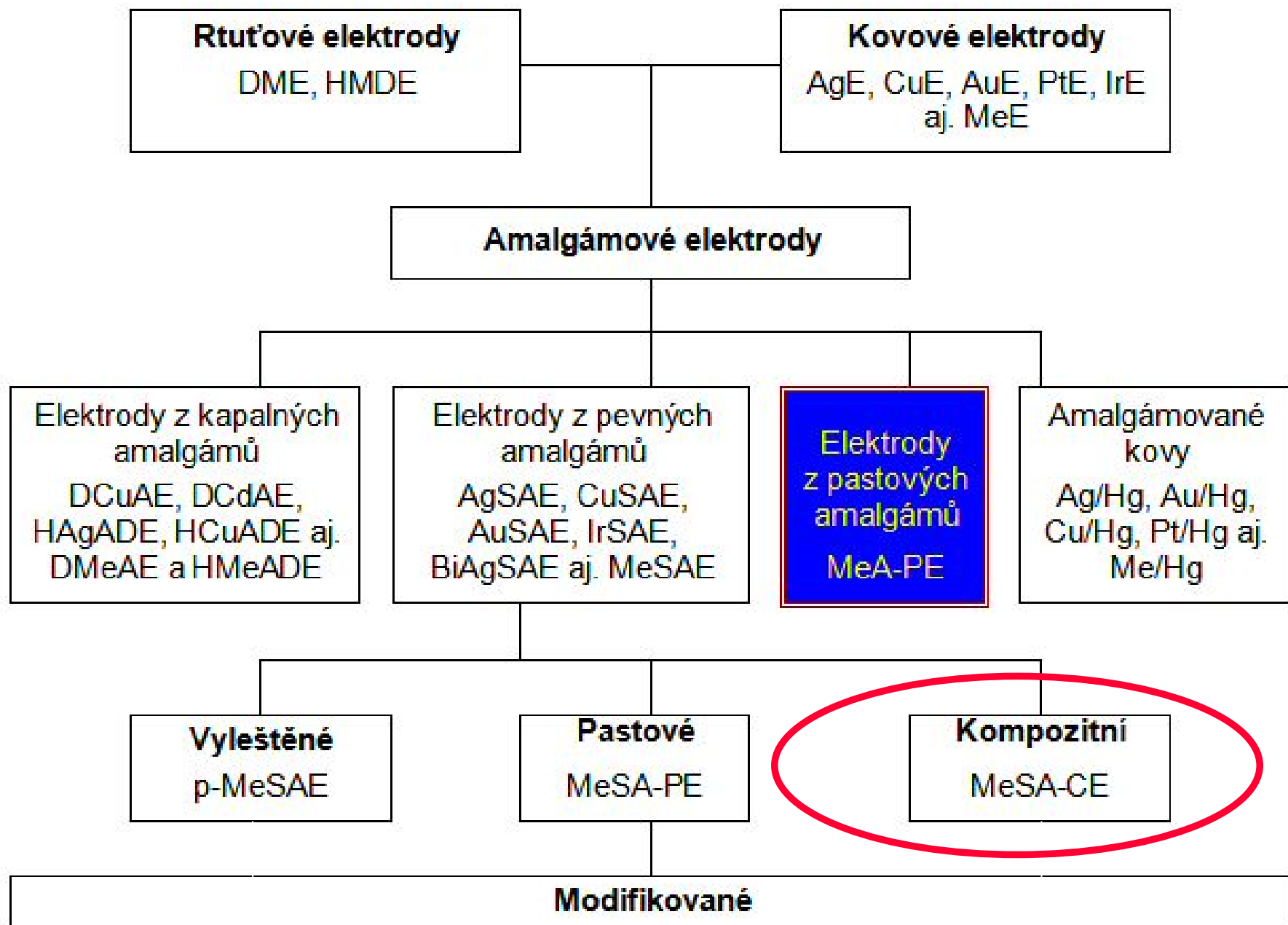
Grafit: <50 µm

Broušení: Alumina 0,3 µm

Aktivace: 50-100 cyklů v analyzovaném prostředí
(např. 0,2 s u –50 mV + 0,2 s u –850 mV)

Předúprava: 15 čisticích cyklů v analyzovaném prostředí
(např. 0,2 s u –50 mV + 0,2 s u –850 mV)

Různé druhy kovových pracovních elektrod



Testované kompozitní stříbrné pevné amalgámové senzory

- AgSA = Ag : Hg – 40 % : 60 % (Ag_2Hg_3)
- AgSA : Superacryl Plus® - 70 : 30 => Velký odpor
- ❖ AgSA : Superacryl Plus® - 80 : 20
- AgSA : Epoxid - 80 : 20

Průměr: 2,9 mm

Stříbro: 5 - 10 μm

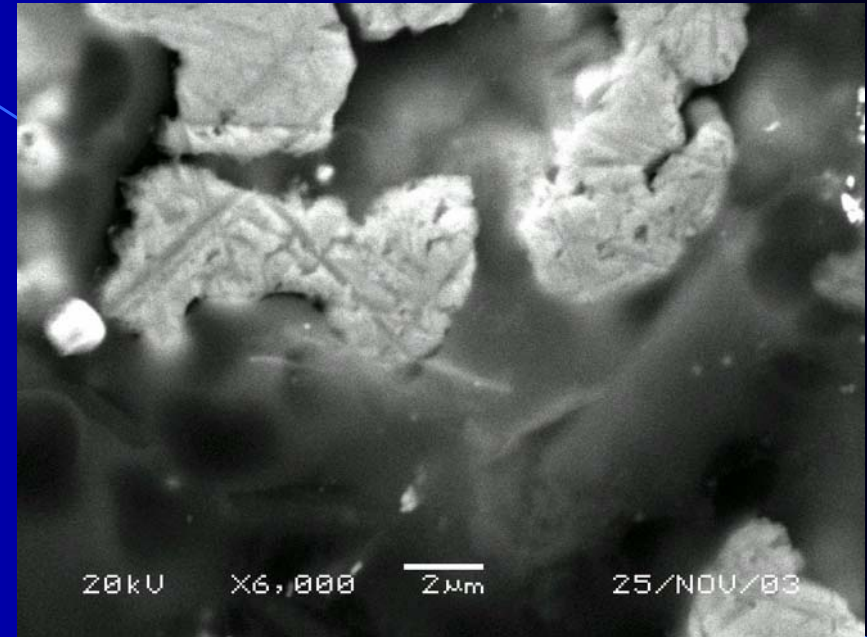
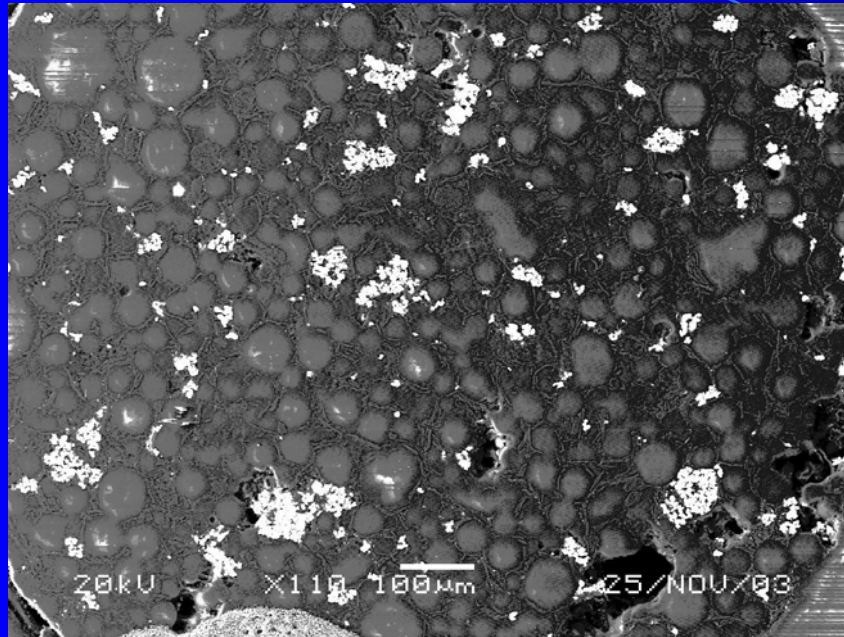
Broušení: Smirkový papír - Alumina 0,5 μm

Aktivace: 50-100 cyklů v analyzovaném prostředí
(0,2 s u -50 mV + 0,2 s u -850 mV)

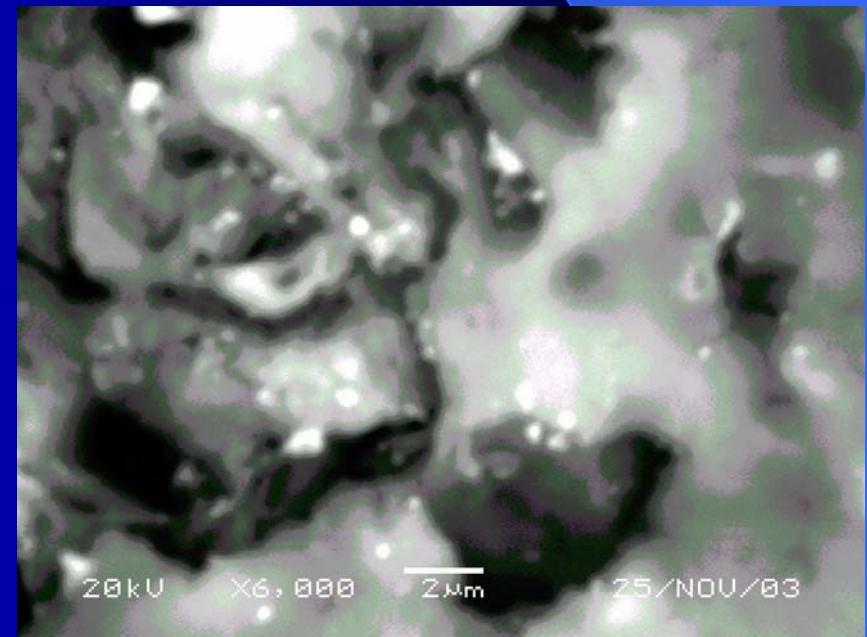
Předúprava: 15 čisticích cyklů v analyzovaném prostředí
(0,2 s u -50 mV + 0,2 s u -850 mV)

Povrchová struktura kompozitních senzorů

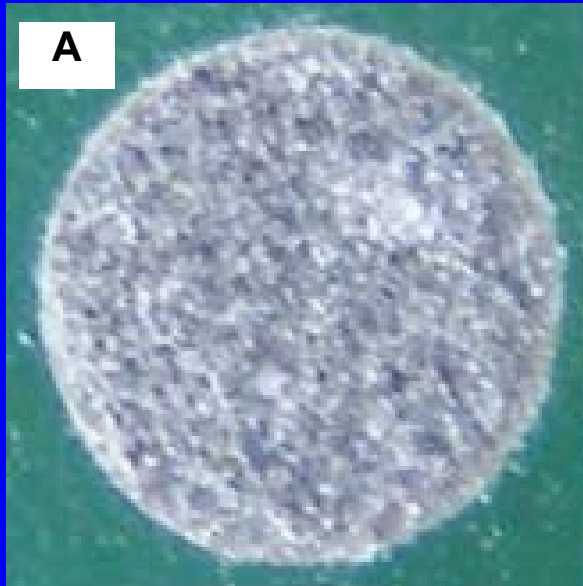
CAG20



CCE30



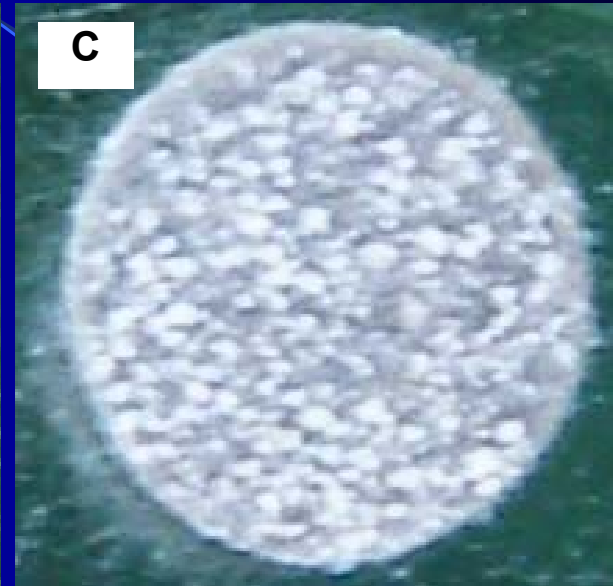
Povrchová struktura kompozitních stříbrných pevných amalgámových elektrod



(A) vyleštěné



(B) elektrolyticky pokryté
rtuťovým filmem



(C) po amalgamací
ponořením do kapalné rtuti.

Rozsah pracovních potenciálů

Elektroda Průměr disku	0.1M HClO ₄		0.1M HCl		0.1M acet. pufr pH 4.55		0.05M borax pufr pH 9.78		0.1M NaOH	
AgE 1mm	-0,85	0,37	-0,70	0,06	-1,03	0,38	-1,42	0,41	-1,62	0,26
CAG20 1mm	-0,85	0,37	-0,80	0,12	-1,15	0,52	-1,65	0,60	-1,74	0,35
CCE30 1mm	-1,90	1,70	-1,65	1,40	-1,80	1,60	-2,15	1,90	-2,19	1,60

DC voltametrie; rychlost polarizace 0,02 V/s; potenciálové limity (ve V) odpovídaly úrovni 1 μ A v případě grafitové kompozitní elektrody (CCE30) a úrovni 20 μ A v případě stříbrné (AgE) a stříbrné kompozitní elektrody (CAG20)

Rozsah pracovních potenciálů AgSA-CE, V

Experimentální výsledky získané metodou DCV a DPV; hodnoty potenciálů odpovídají proudům 5 a 20 μA v různých základních elektrolytech; referentní elektroda SCE; rychlost scanu 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; kyslík odstraněn vybubláním dusíkem

		AgSA-CE (\varnothing 2,9 mm; 80 % AgSA, 20 % polymer)		HMDE 1 μA	p-AgSAE \varnothing 0,7 mm; 1 μA
Zákl. elektrolyt	Proud	DPV	DCV	DCV	DCV
0,1M HClO_4	5 μA 20 μA	+0,341...-0,980 +0,377...-1,025	+0,400...-1,001 +0,454...-1,085	+0.44 ... -1.19	+0.45 ... -1.12
0,1M HCl	5 μA 20 μA	+0,016...-0,965 +0,073...-1,010	+0,107...-0,992 +0,149...-1,073		
0,2M octanový pufr, pH 4,8	5 μA 20 μA	+0,365...-1,253 +0,379...-1,275	+0,365...-1,253 +0,446...-1,340	+0.31 ... -1.70	+0.31 ... -1.51
0,05M Na_2EDTA ; 0,2M octanový pufr, pH 4,8	5 μA 20 μA	+0,307...-1,207 +0,388...-1,264	+0,347...-1,238 +0,446...-1,331		
0,1M NaClO_4	5 μA 20 μA	+0,346...-1,561 +0,412...-1,624	+0,429...-1,601 +0,486...-1,730		
0,05M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, pH 9,3	5 μA 20 μA	+0,082...-1,468 +0,328...-1,522	+0,302...-1,535 +0,518...-1,634	+0.15 ... -1.98	+0.16 ... -1.88
0,1M NaOH	5 μA 20 μA	-0,130... -1,687 -0,103... -1,756	-0,052... -1,752 +0,165...-1,850	0.07 ... -1.97	-0.06 ... -1.96

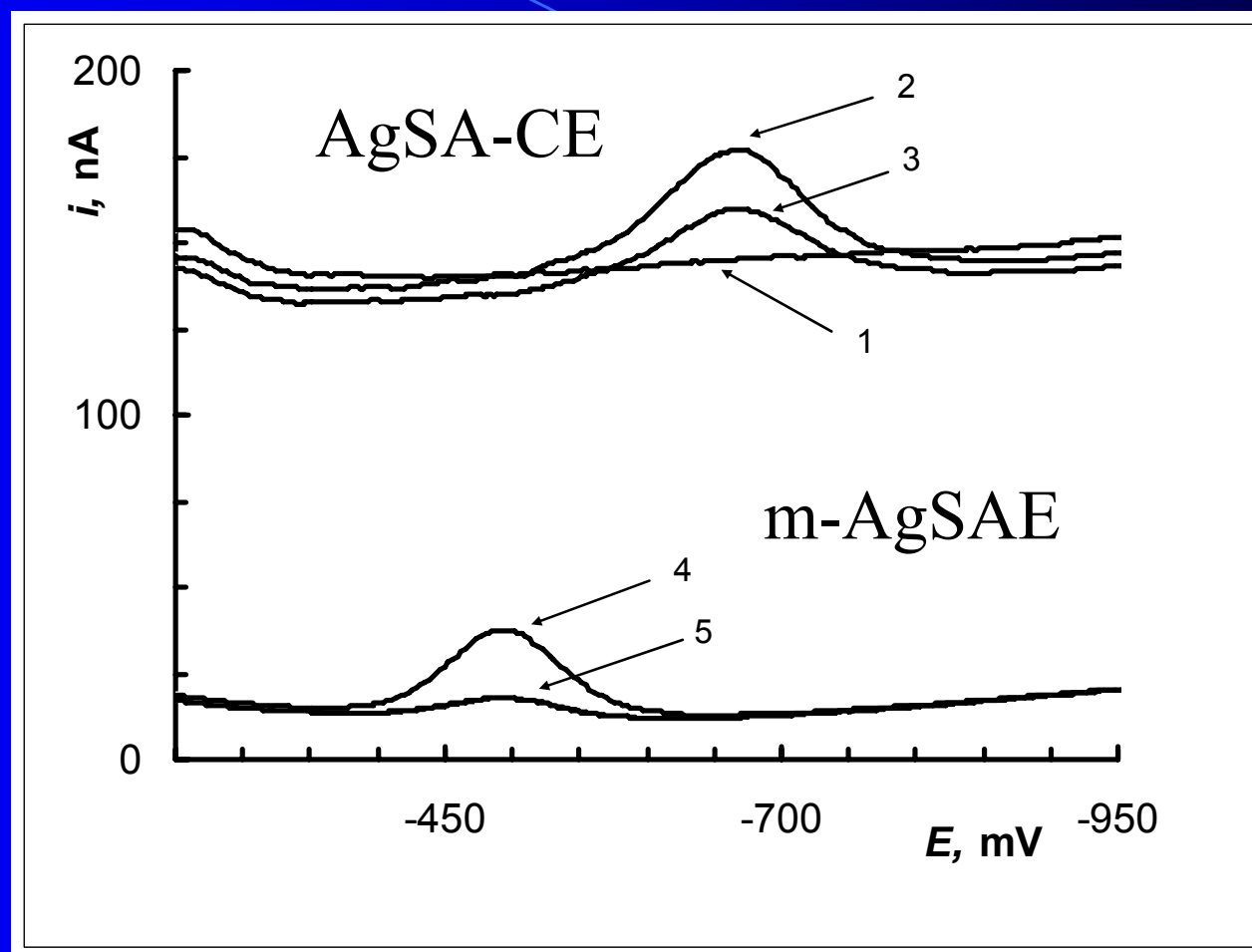
Rozložení vodiče v izolátoru

➤ Náhodné (pravidelné)

⇒ Pole mikroelektrod

- Signál ve tvaru vlny
- Bez potřeby míchání
- Bez vlivu kyslíku (posun ireverzibilních signálů směrem k negativním potenciálům)

Vliv míchání na výšku signálu



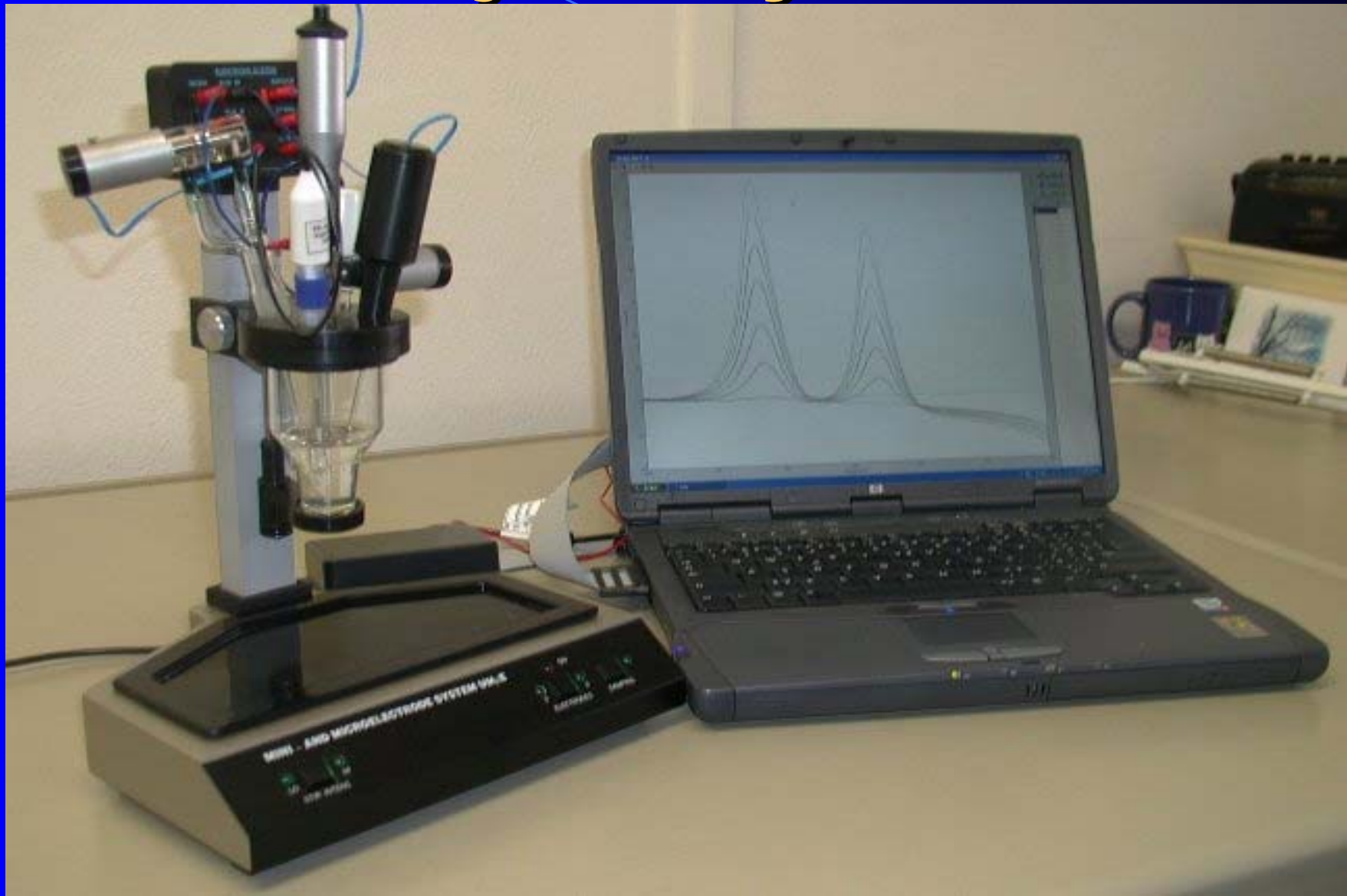
Thalium: Tl^+ 0,039 mg/L; základní elektrolyt 0,05 M Na_2EDTA pH 4.55, Odstraněn kyslík proudem dusíku. DPV, 20 mV/s. $E_{\text{in}} = -950$ mV, $t_{\text{acc}} = 120$ s.

Před každým scannem $E_{\text{reg}} = -1600$ mV, $t_{\text{reg}} = 0,2$ s; $E_{\text{reg}} = -100$ mV, $t_{\text{reg}} = 0,3$ s; $N = 50$

1- zákl. ellyt; 2 AgSA-CE s mícháním; 3 - AgSA-CE bez míchání; 4 - m-AgSA s mícháním; 5 - m-AgSA bez míchání

Poměr s mícháním/bez míchání: na AgSA-CE – 2:1, m-AgSA – 5:1.

Přístrojové vybavení



Eko-Tribo Polarograf

Použité metody

- Cyklická voltametrie
- DC voltametrie
- DP voltametrie – DPASV - DPCSV
- – DPASSV - DPCSSV-subtraktivní
- Programovatelné čisticí a aktivační procedury

Aplikace kompozitních elektrod

- ❖ Praktické využití v analytických aplikacích
- ❖ Objasnění dějů spjatých s tzv. efektem „underpotential deposition“

Efekt „underpotential deposition“

Efekt UPD

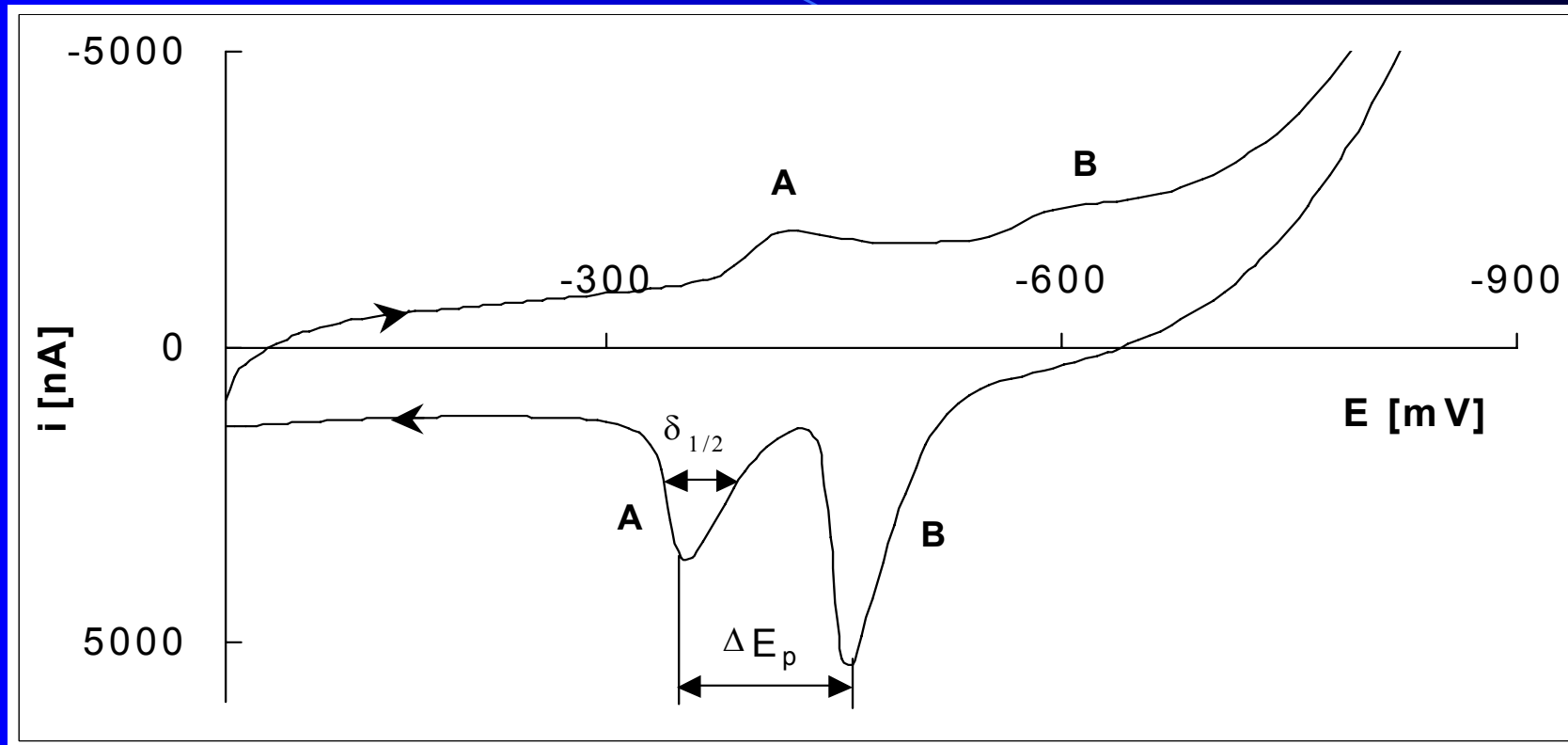
=

**Elektrochemické vylučování
při nižší potenciálové hodnotě**

=

Podpotenciálové vylučování

Efekt underpotential deposition

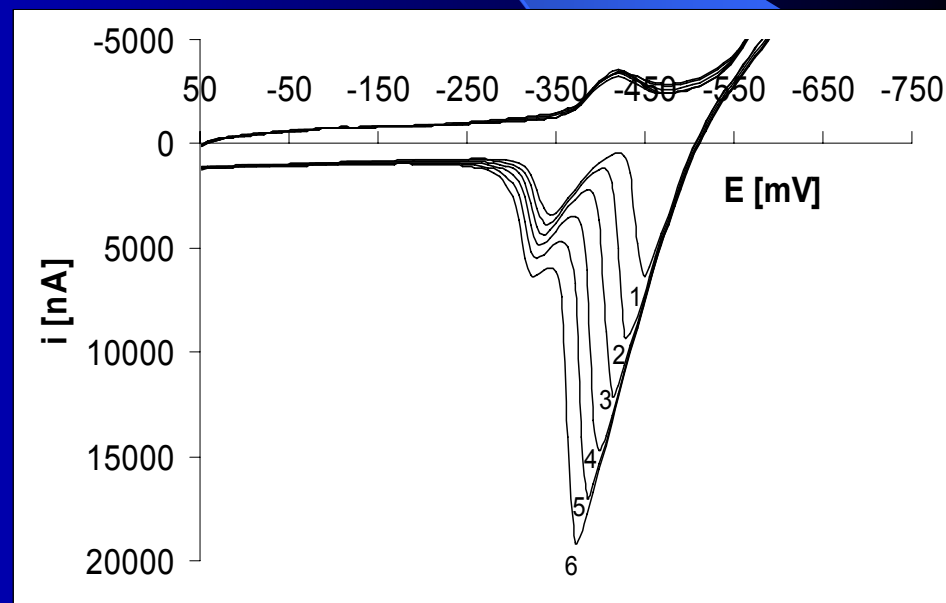
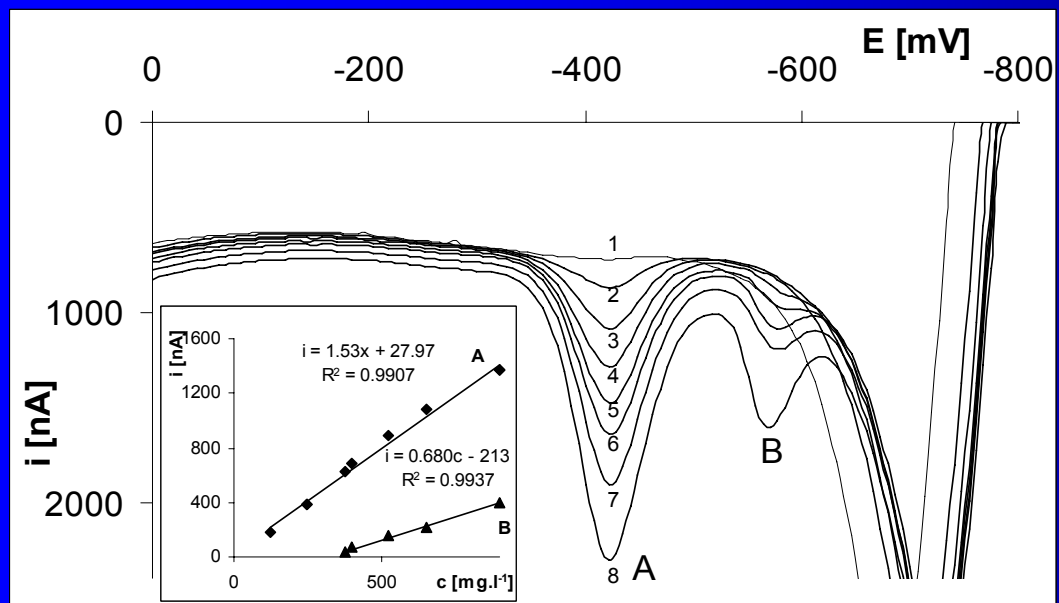
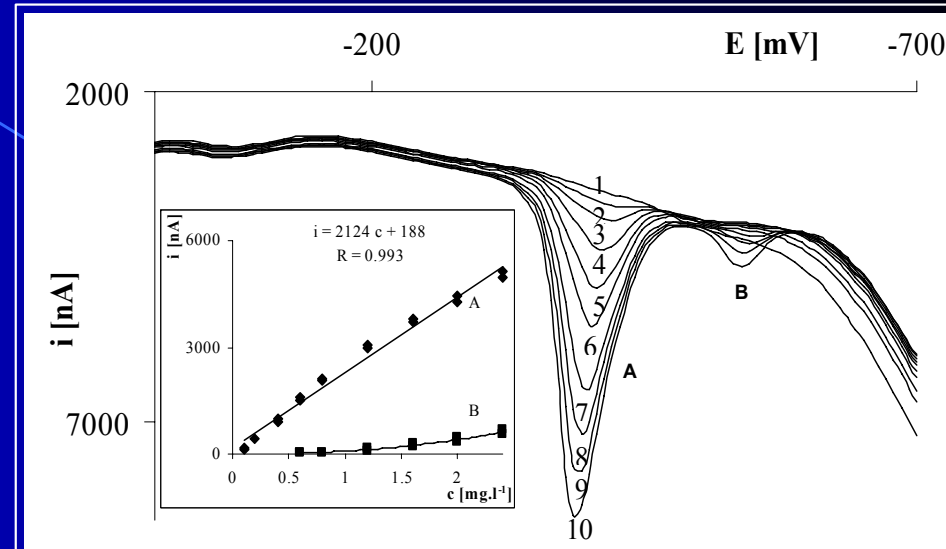
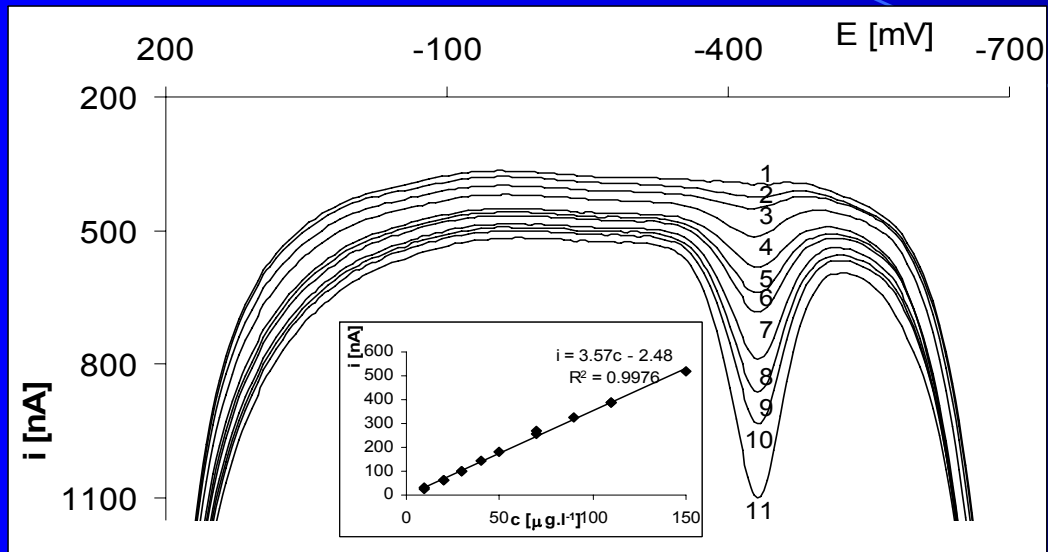


Cyklický voltamogram $c_{Pb^{2+}}$ iontů ($c_{Pb^{2+}} = 50 \text{ mg.l}^{-1}$) v 0,1M KCl na CAg: A- monovrstevné píky, B- objemové “bulk” píky, $\delta_{1/2}$ –pološířka, ΔE_p – relativní potenciálový posun

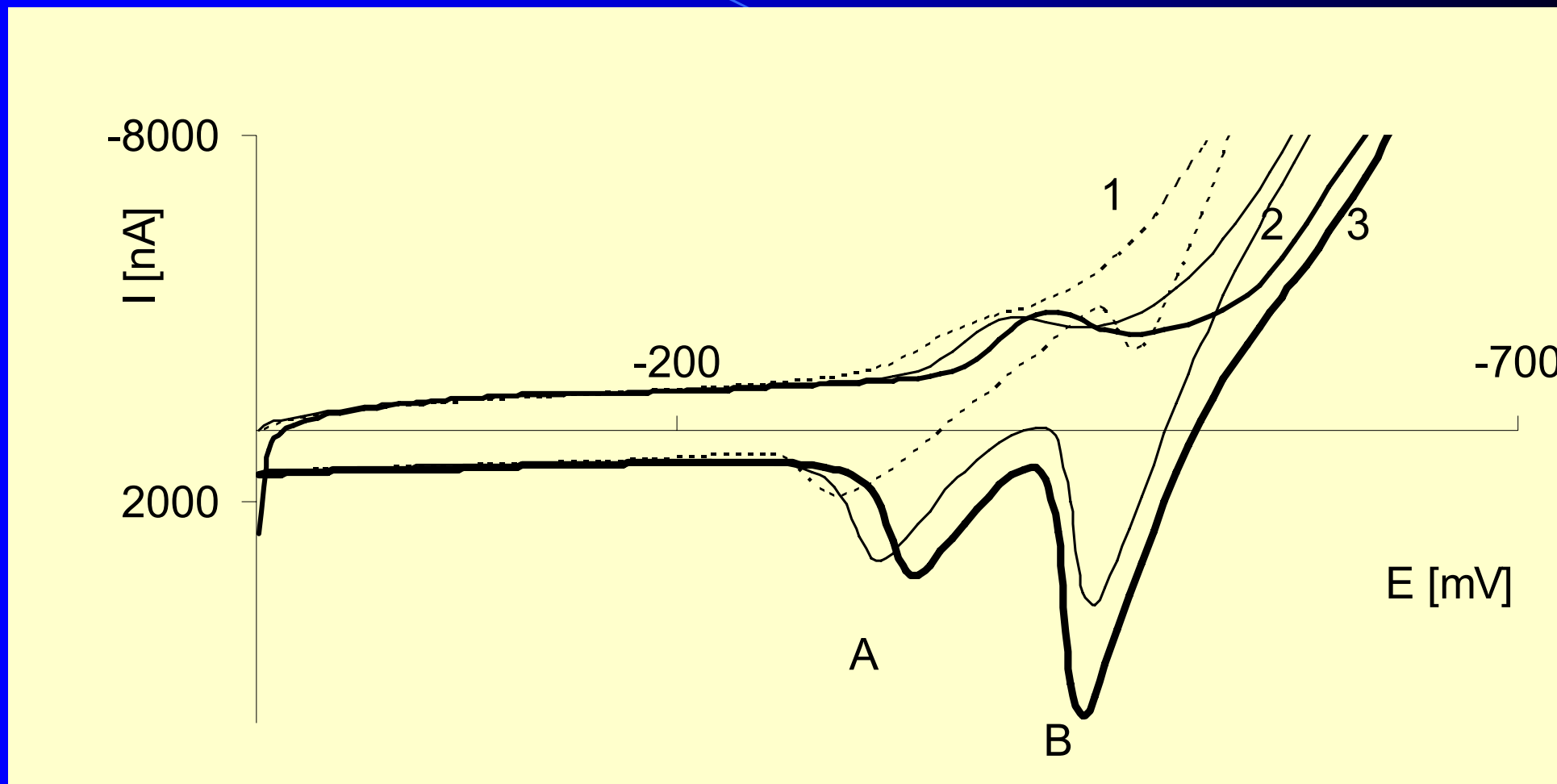
$$E_r = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

$${}_{ML} E_r(\theta) = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{Me^{z+}} f_{Me^{z+}}}{\theta f_{Me}} > E_r$$

Vliv koncentrace Pb^{2+}

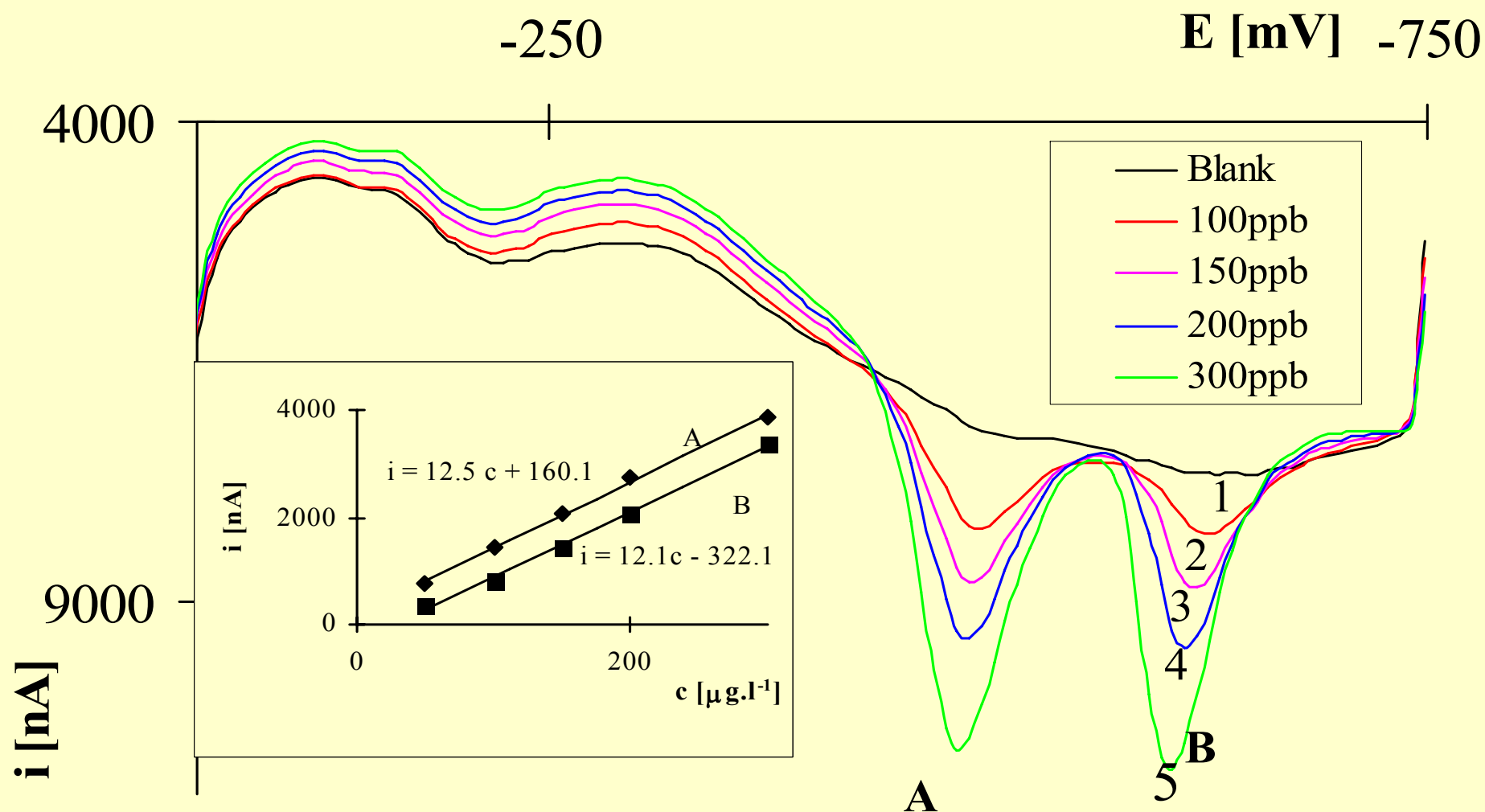


Vliv chloridů na efekt UPD



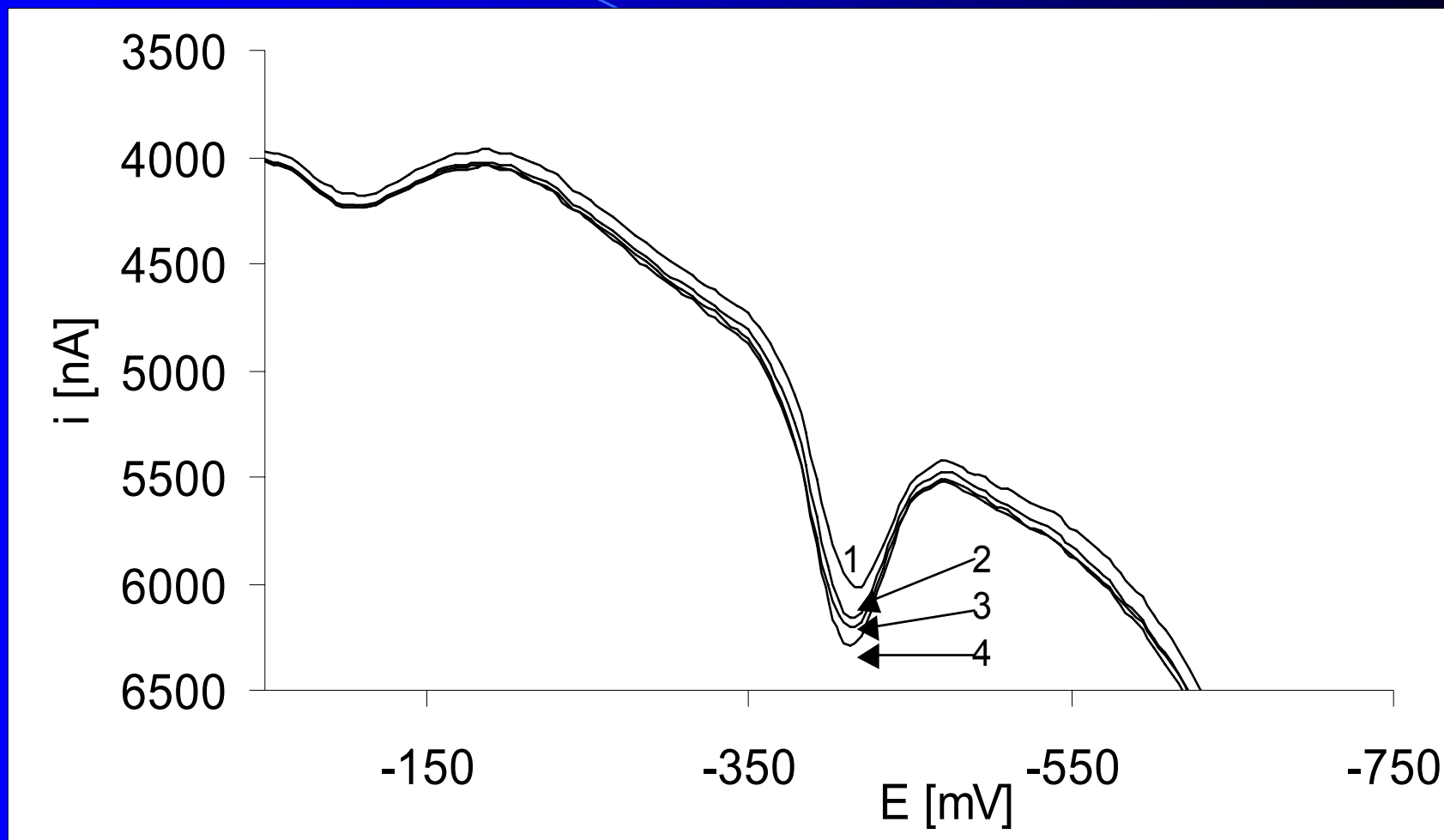
Cyklický voltamogram olovnatých iontů ($c_{\text{Pb}^{2+}} = 50 \text{ mg.l}^{-1}$) na stříbrné kompozitní elektrodě: A – monovrstvné píky; B – „objemové“ píky;
1 - 0,1-M HClO_4 , 2 - 0,1-M $\text{HClO}_4 + 0,005\text{-M KCl}$, 3 - 0,1-M $\text{HClO}_4 + 0,05\text{-M KCl}$

Vliv chloridů na efekt UPD



DP voltamogram olovnatých iontů na stříbrné kompozitní elektrodě:
 A – monovrstvné píky; B – „objemové“ píky; 0,25-M KCl, $t_{\text{acc}}=120$ s

Vliv PAL na efekt UPD



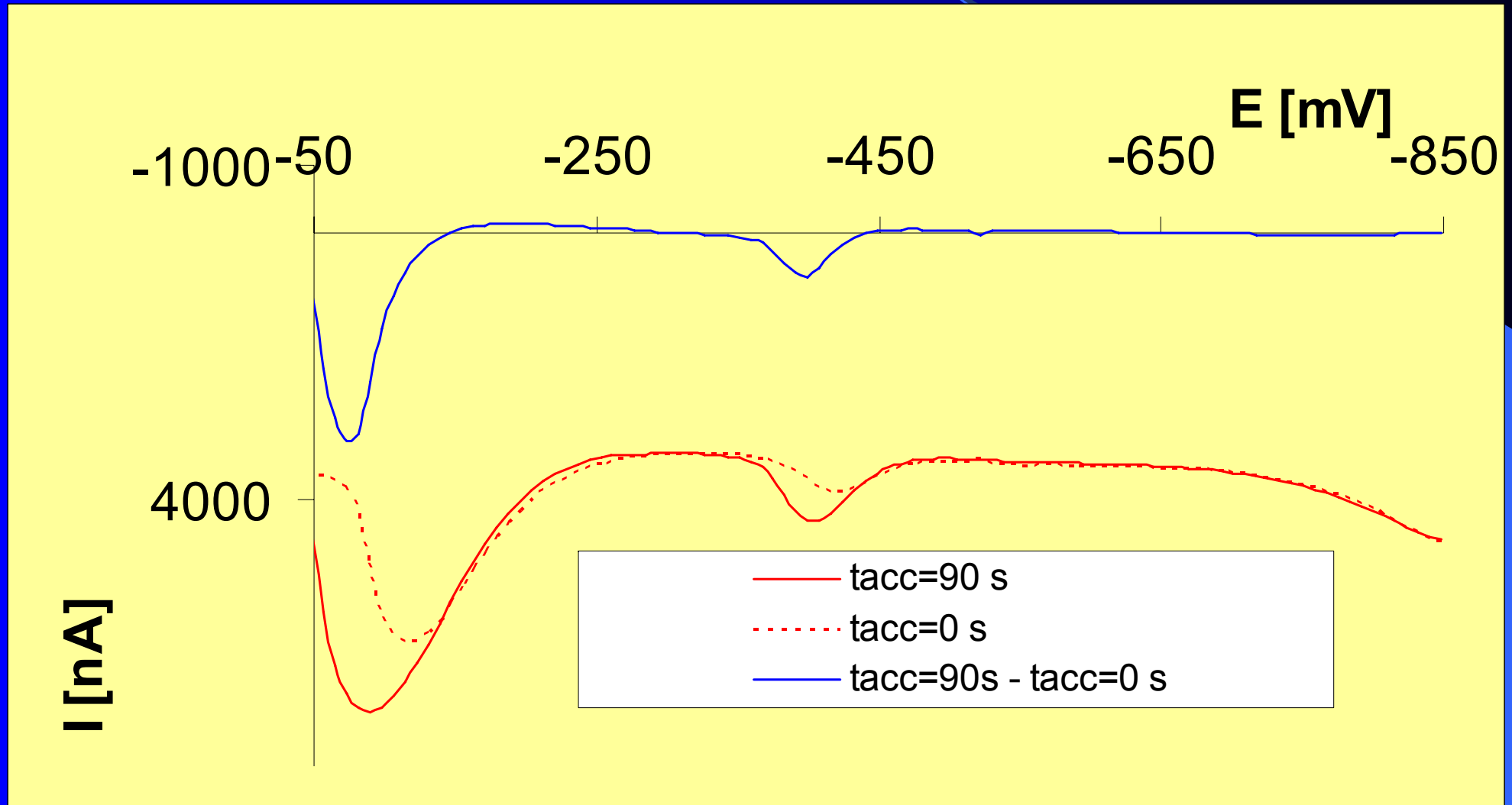
DPV; 0.1M HClO_4 + 0.05M KCl;

scan rate $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; $t_{\text{acc}} = 150 \text{ s}$; $E_{\text{acc}} = -850 \text{ mV}$.

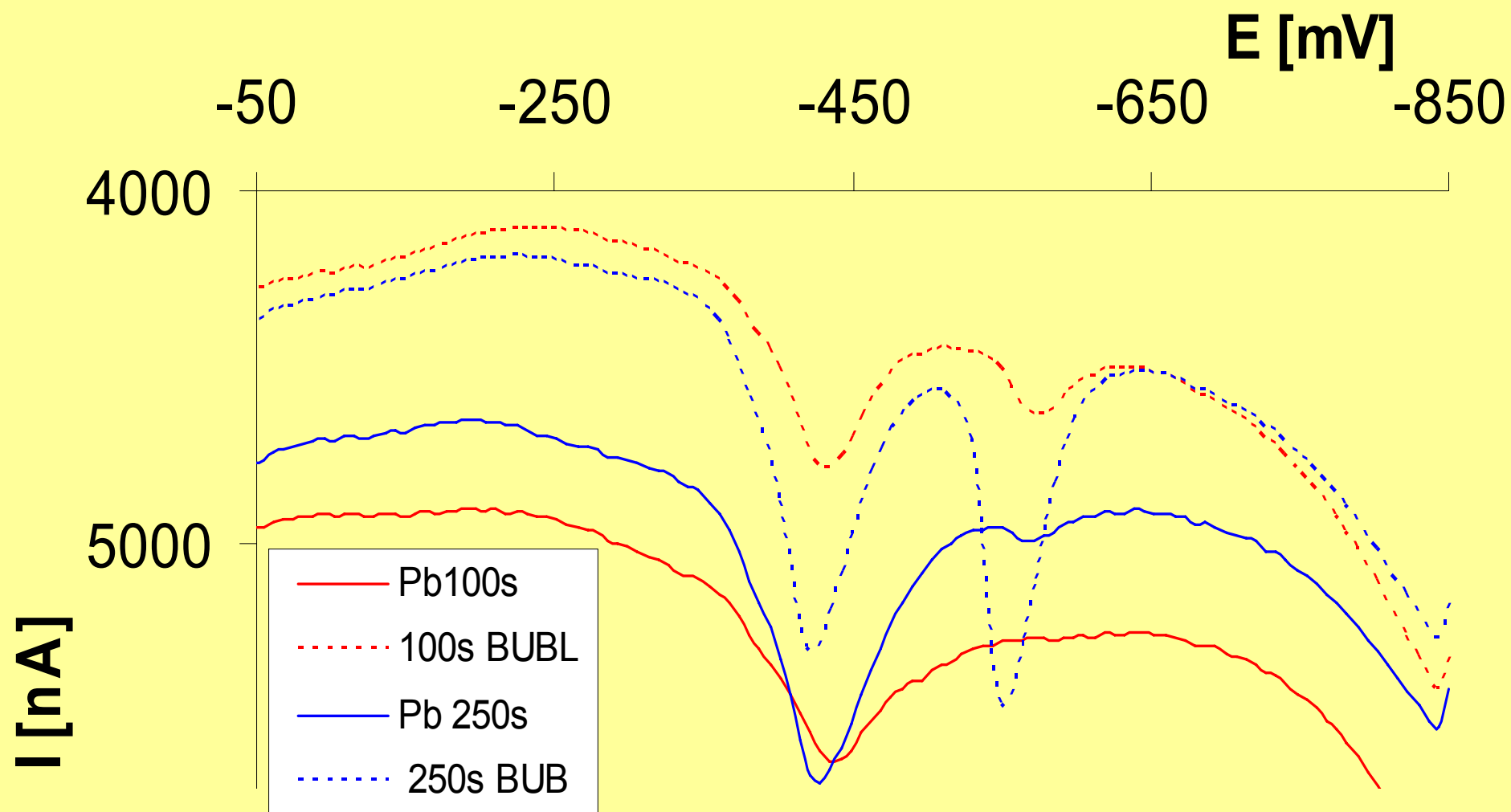
Pb^{2+} $80 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$; Triton X-100: 1 - 0; 2 - $2.5 \cdot 10^{-4} \%$; 3 - $5 \cdot 10^{-4} \%$; 4 - $10 \cdot 10^{-4} \%$

Subtraktivní voltametrie

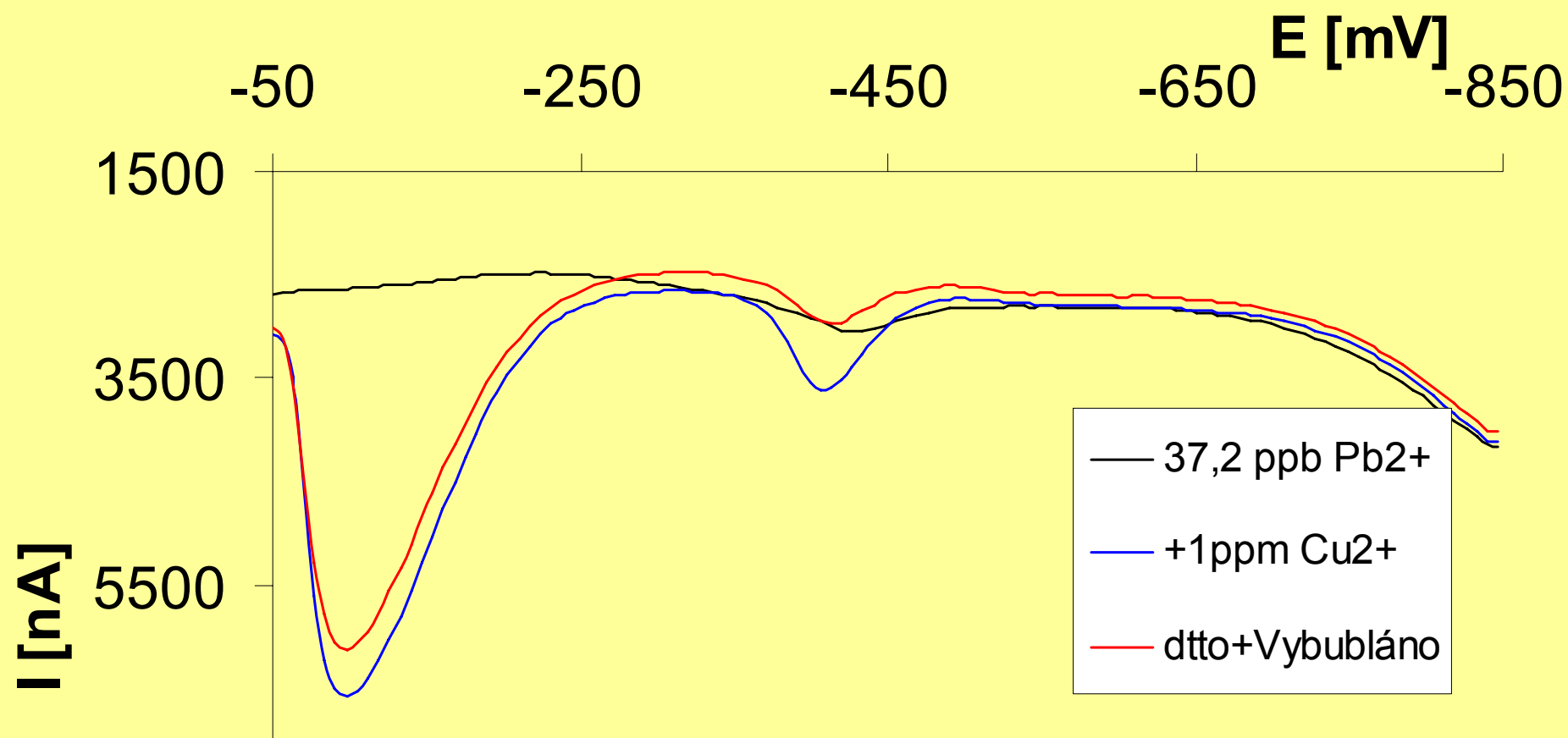
na stříbrné kompozitní elektrodě v 0,1-M KCl a 0,005-M HCl



Vliv kyslíku na stanovení Pb^{2+} na stříbrné kompozitní elektrodě ($37,2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) v 0,1-M KCl a 0,005-M HCl

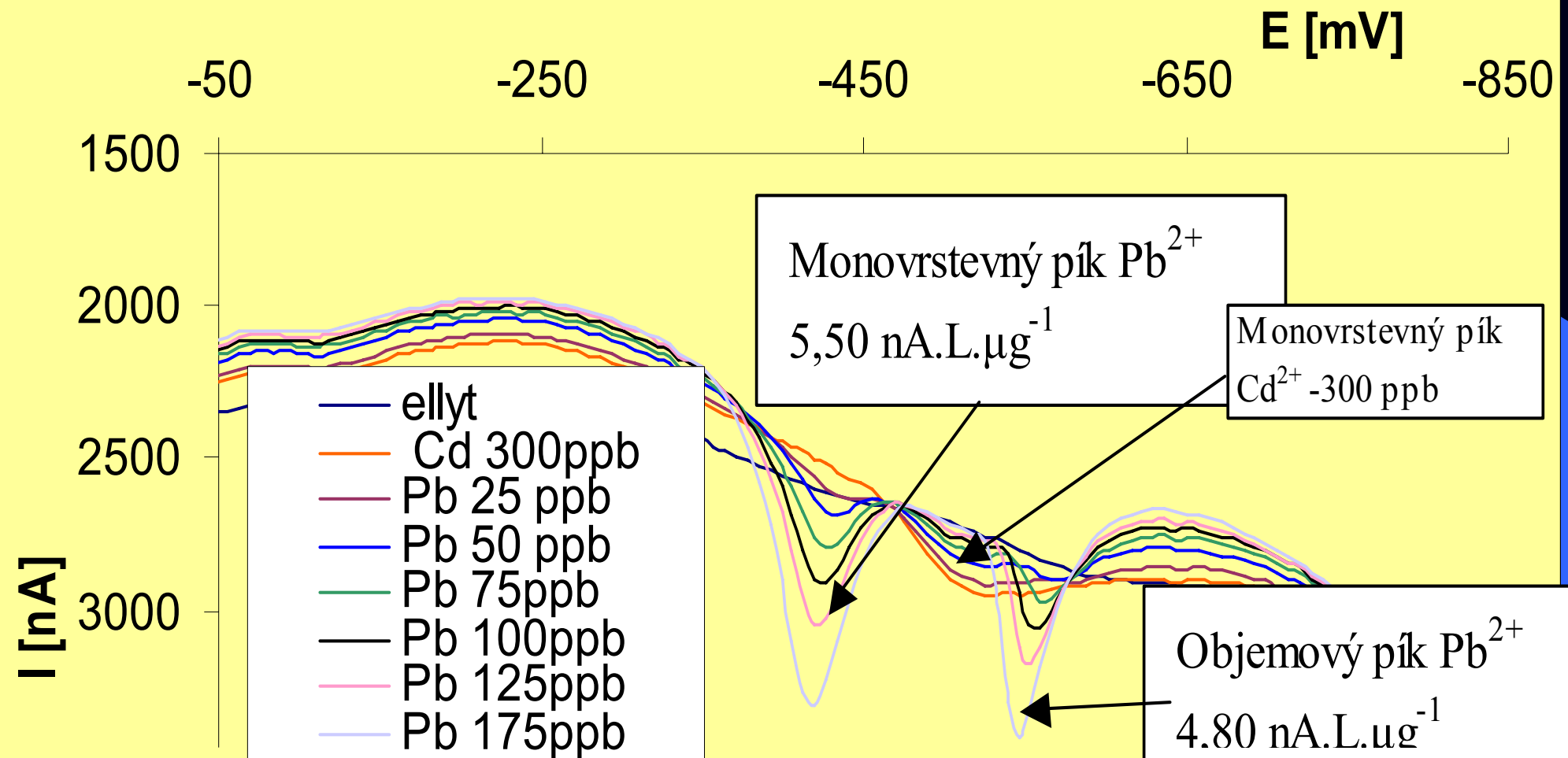


Vliv kyslíku na stanovení Pb^{2+} za přebytku Cu^{2+} na CAgE ($37,2 \mu\text{g.L}^{-1}$) v 0,1-M KCl a 0,005-M HCl



Pb^{2+} vedle Cd^{2+}

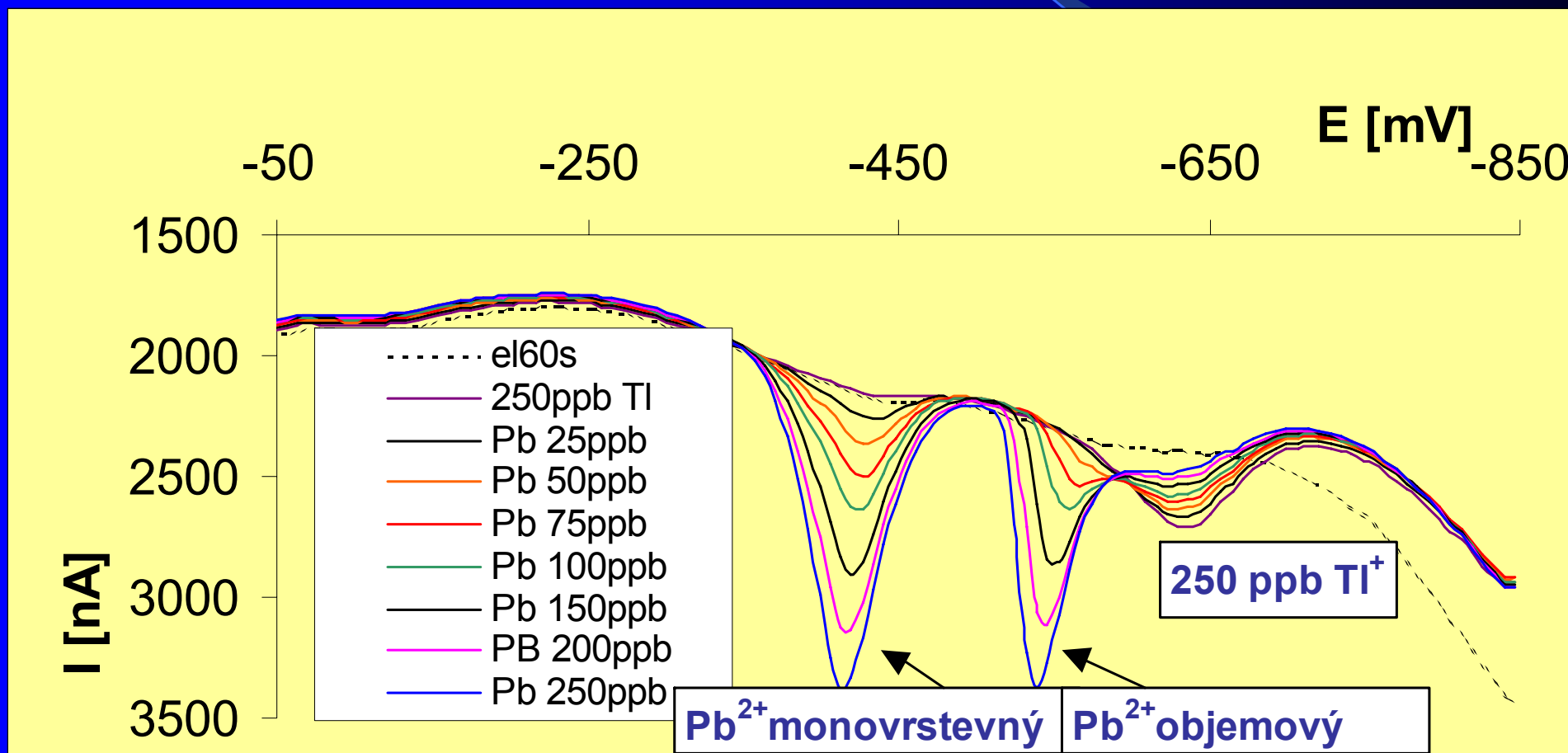
na CAgE v 0,1-M KCl a 0,005-M HCl; $t_{\text{acc}} = 60$ s



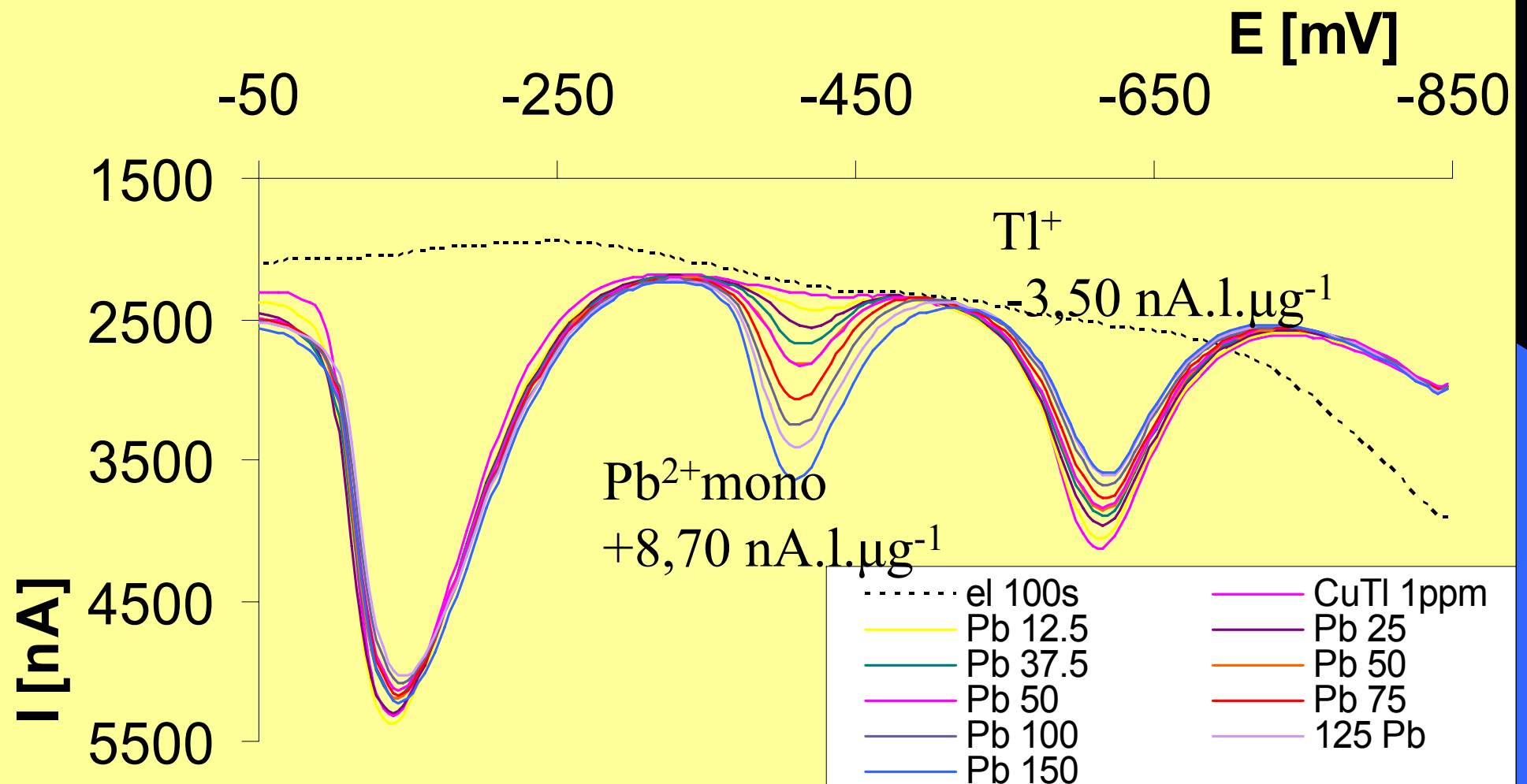
Pb^{2+} a Tl^+

na stříbrné kompozitní elektrodě v 0,1-M KCl a 0,005-M HCl

$$t_{\text{acc}} = 60 \text{ s}$$



Stanovení Pb^{2+} , Cu^{2+} a Tl^{+} na CAgE v 0,1-M KCl a 0,005-M HCl



Analytické aplikace

Anorganické analytické aplikace

C_{Ag}E

1. Pb ($L_Q \sim \mu\text{g.L}^{-1}$), Cd ($\sim \mu\text{g.L}^{-1}$), Tl ($\sim \mu\text{g.L}^{-1}$)
2. Cl⁻, Br⁻, I⁻, jejich směsi ($L_Q \sim 10 \mu\text{g.L}^{-1}$)
3. Dusičnany ($L_Q \sim \text{g.L}^{-1}$)

C_{Au}E

As – mez detekce $0,32 \mu\text{g.L}^{-1}$

C_{Ce}E

Pb ($\sim \mu\text{g.L}^{-1}$), Cd ($\sim \mu\text{g.L}^{-1}$), Tl ($\sim \mu\text{g.L}^{-1}$), Mn ($\sim 100 \mu\text{g.L}^{-1}$)

Organické analytické aplikace -

Grafit-epoxy elektroda (CCE), DPV nebo DC

Analyt	Elektroda/technika	Základní elektrolyt	LDR [mol·L ⁻¹]	L _Q [mol·L ⁻¹]
Alizarin chrom čern PT	CCE (30:70)	BR, pH 8	$2 \times 10^{-6} - 16 \times 10^{-6}$	4×10^{-7}
2-aminonaftalen	CCE (30:70)	BR, pH 8	$5 \times 10^{-6} - 9 \times 10^{-5}$	9×10^{-7}
2-nitronaftalen	CCE (30:70)	BR, pH 10	$2 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$	9×10^{-7}
6-nitrochinolin	CCE (30:70)	BR, pH 11	$5 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-4}$	4×10^{-7}
5-nitrobenziimidazol	CCE (30:70)	BR, pH 9	$2 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$	1×10^{-6}
Fenylglyoxylová kyselina	CCE (30:70)	BR, pH 2	$4 \times 10^{-5} - 7 \times 10^{-4}$	4×10^{-5}
Adenin	CCE (30:70)	BR, pH 8	$1 \times 10^{-4} - 2.5 \times 10^{-4}$	9×10^{-7}
Guanin	CCE (30:70)	Fosfátový pufr pH 7	$1 \times 10^{-4} - 2.5 \times 10^{-4}$	1×10^{-4}

LDR - lineární dynamický rozsah; L_Q – Mez stanovitelnosti

Organické analytické aplikace - Grafit-kov elektroda (CMeE), DPV nebo DC (poměr kov : grafit : metakrylát) (vždy DPV)

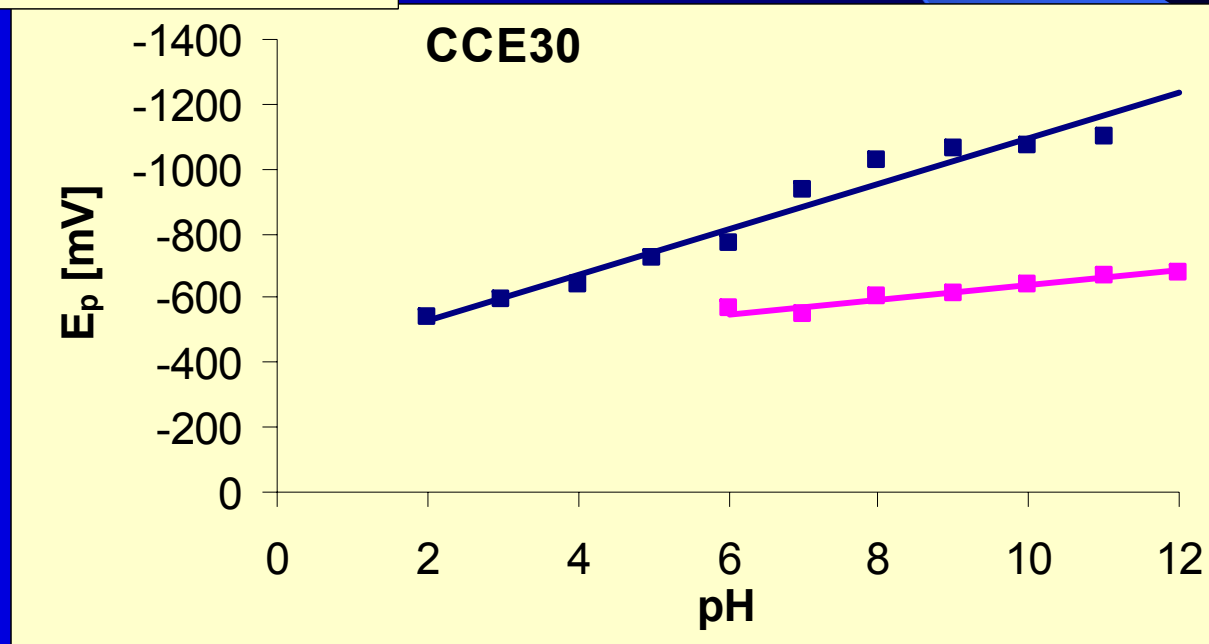
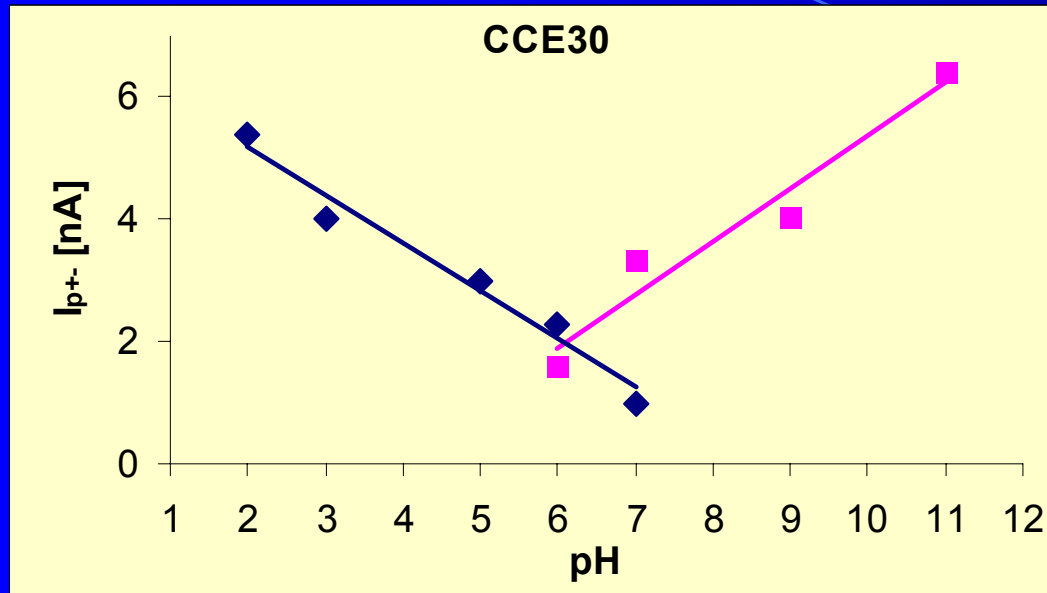
Analyt	Elektroda/technika	Základní elektrolyt	LDR [mol·L ⁻¹]	L _Q [mol·L ⁻¹]
Alizarine chrom čern PT	CAGe (20:20:60)	BR, pH 7	$2 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$	1.8×10^{-6}
2-nitronaftalen	CAGe (20:20:60)	BR, pH 10	$1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$	9×10^{-7}
1-nitronaftalen	CAGe (20:20:60)	BR, pH 9, methanol (4%).	$1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$	3×10^{-7}
6-nitrochinolin	CAGe (20:20:60)	BR, pH 11	$2 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$	5×10^{-7}
5-nitrobenziimidazol	CAGe (20:20:60)	BR, pH 9	$1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$	7×10^{-7}

Grafit + parafinový olej + silica gel elektroda, DPV nebo PSA

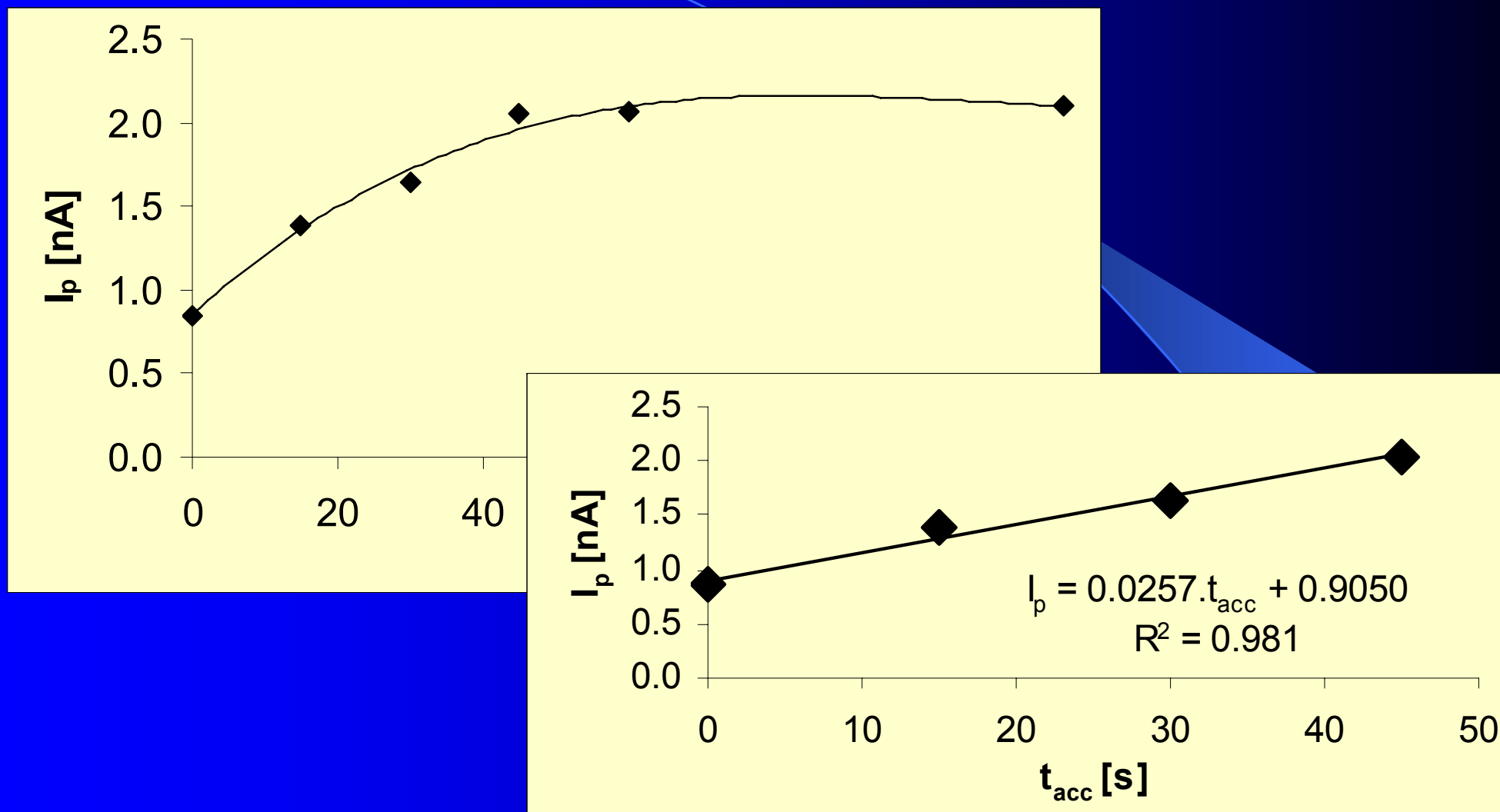
Analyt	Elektroda/technika	Základní elektrolyt	LDR [mol·L ⁻¹]	L _Q [mol·L ⁻¹]
Metallothionein(Cd, Zn)	Grafit + parafinový olej + silica gel/DPV, PSA	Borate pufr, pH 8.5	$1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$	1×10^{-6}

LDR - lineární dynamický rozsah; L_Q – Mez stanovitelnosti

Kyselina fenylglyoxalové (PGOA) na CCE



Vliv doby akumulace

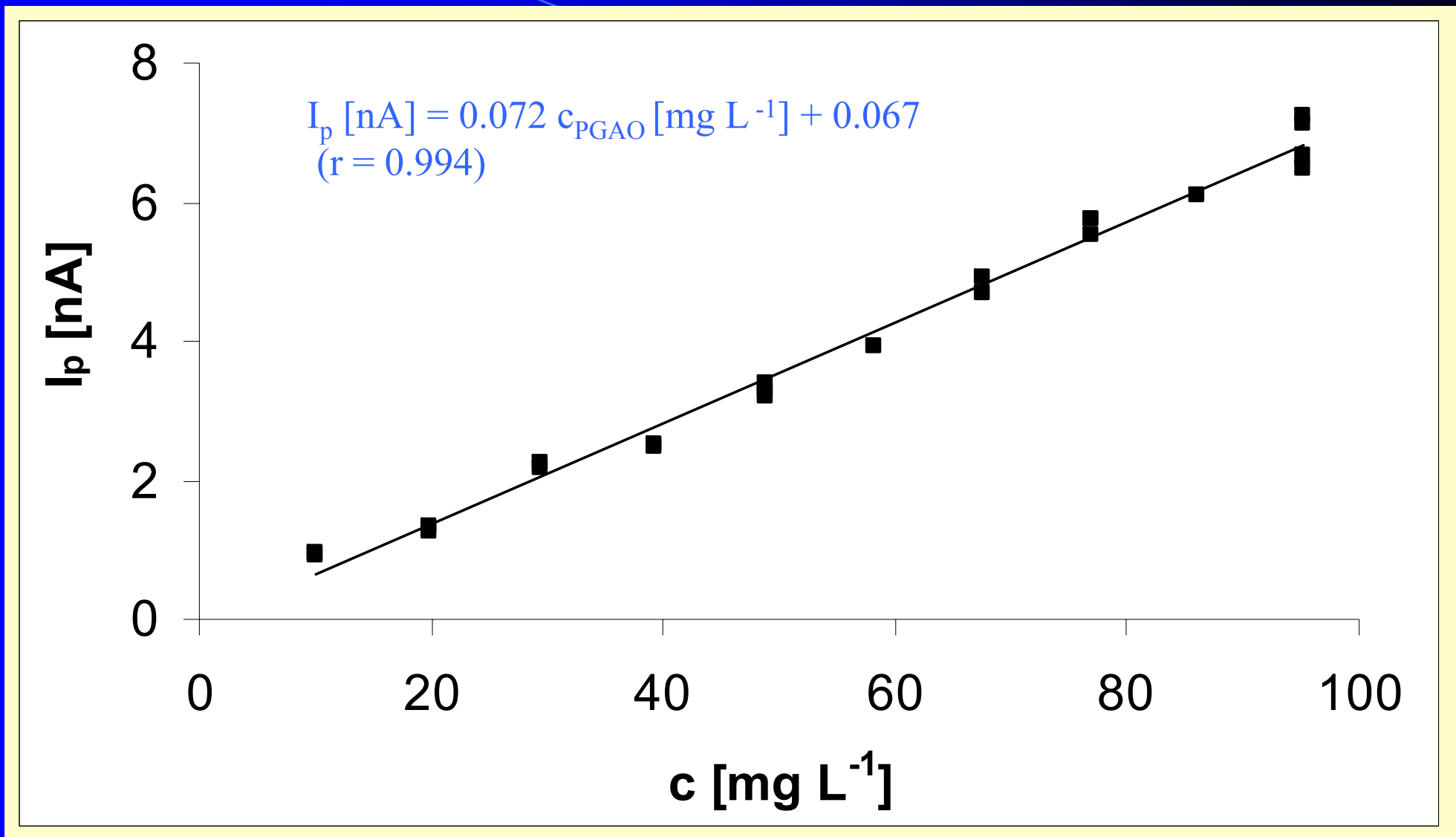


Vliv doby akumulace na výšku DPV- píku PGOA ($c = 10 \text{ mg.L}^{-1}$) na CCE30. Britton-Robinson pufr, pH 2.

Parametry DPV

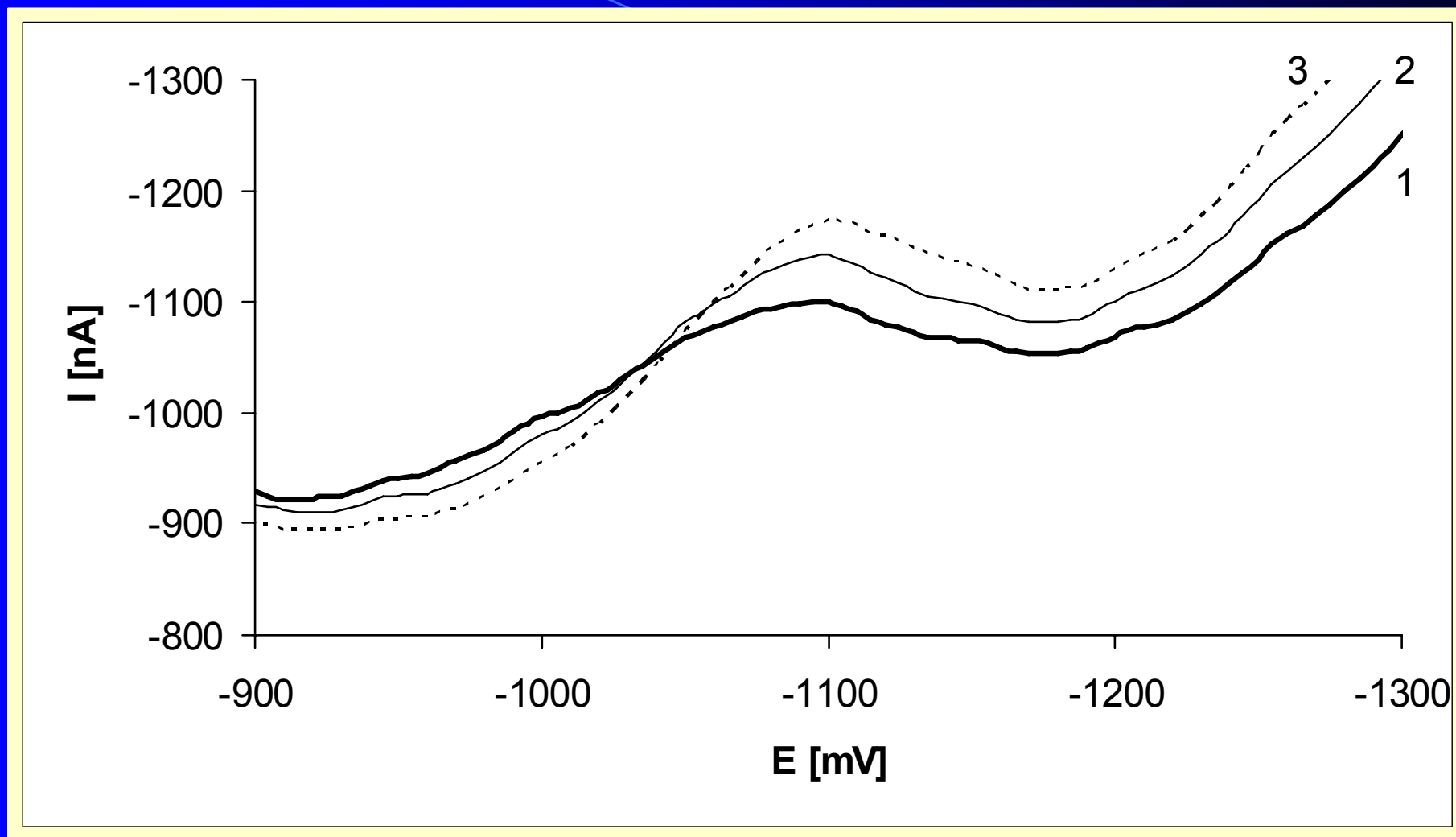
	pH=2	pH=12
E_{cl} [mV]	+200/-1600	+200/-1600
t_{cl} [s]	0,1	0,1
Počet čist. cyklů	50	50
t_{acc} [s]	0 - 50	0
$E_{acc} = E_{in}$ [mV]	+100	-300
T_{klid} [s]	10	10
v [mV.s ⁻¹]	20	20
E_{fin} [mV]	100	-1500

Koncentrační závislost



Kalibrační závislost DPV-píku PGOA kyseliny ($c = 10 - 100 \text{ mg.L}^{-1}$) na CCE30. Britton-Robinson pufr, pH 2.

Stanovení PGOA



DPV stanovení PGOA v modelovém roztoku na CCE30. pH 12. 1: modelový vzorek s přidavkem PGOA - 75.0 mg L^{-1} ; 2) a 3) standardní přidavky 1.5 mg .

Výsledek stanovení: $74.8 \pm 9.6 \text{ mg L}^{-1}$ ($p=95 \%$).

Srovnání výsledků analýzy certifikovaného materiálu – moč s certifikovaným obsahem PGOA

	$c_{\text{PGOA}} \pm u$ [mg.L ⁻¹]*	Relativní nejistota [%]
Certifikovaná koncentrace	220±19	8,6
Koncentrace zjištěná CCE30	232±25	10,8
Koncentrace zjištěná HMDE	209,0±6,4	3,1

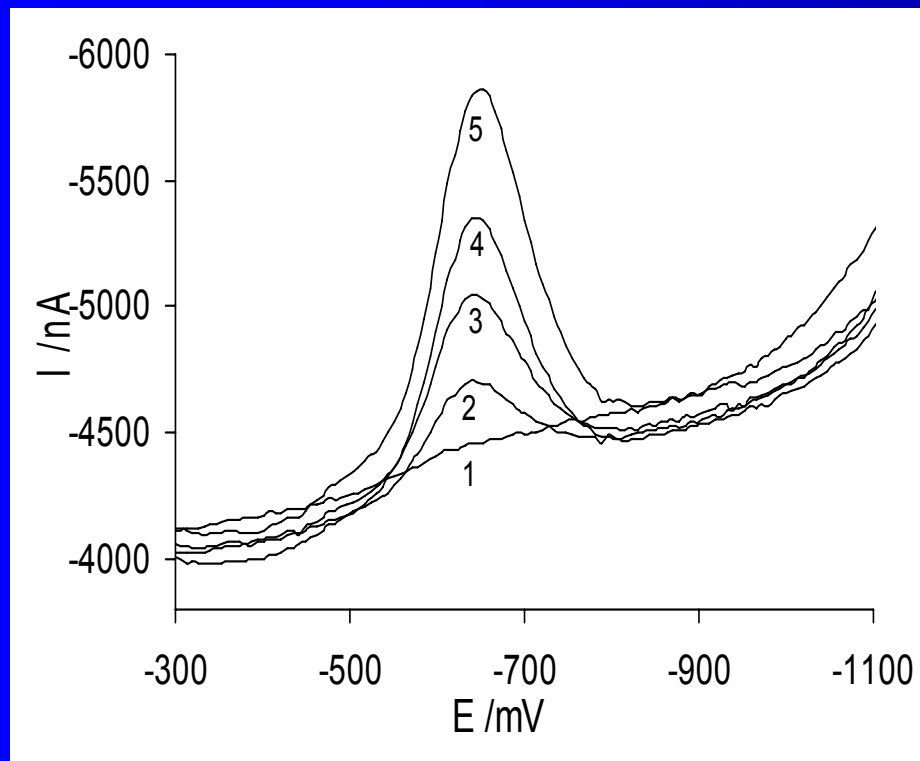
* Pravděpodobnost 95%

Srovnání výsledků analýzy certifikovaného materiálu – moč s certifikovaným obsahem PGOA

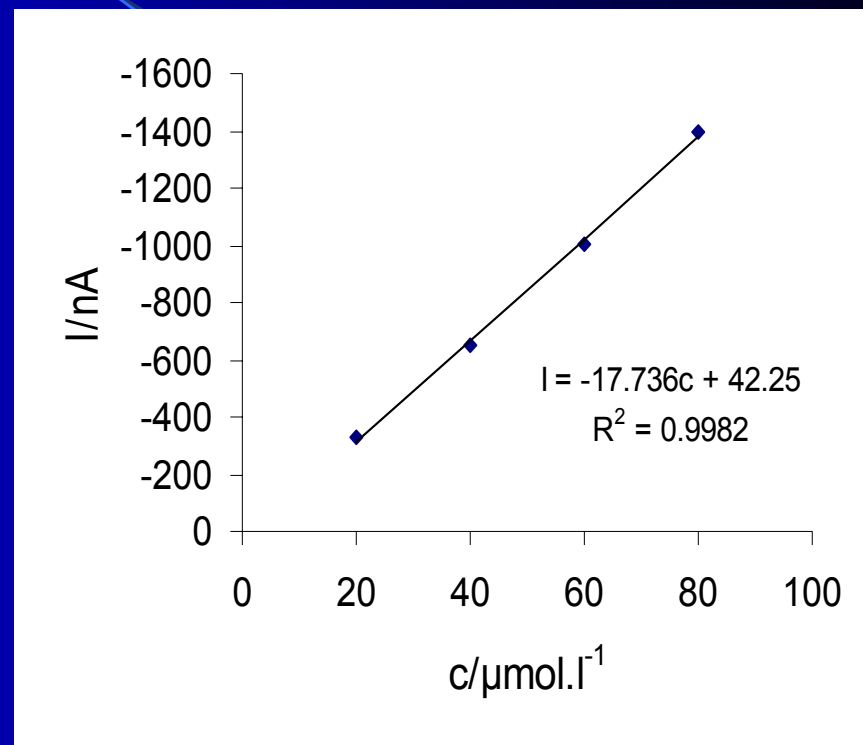
	Modelový vzorek	Reálná moč
Kritická úroveň	1,6 mg.L ⁻¹	3,3 mg.L ⁻¹
Mez detekce	5,3 mg.L ⁻¹	6,4 mg.L ⁻¹
Mez stanovitelnosti	7,7 mg.L ⁻¹	9,6 mg.L ⁻¹
Opakovatelnost	6,8 %	8,4 %
Biologický expoziční limit (PGOA+mandlová kys.)	600 mg.g ⁻¹ kreatininu (mandlová 400 mg.g ⁻¹ kreatininu)	
Kreatinin	0,5 - 2 g.L ⁻¹	

Nitronaftalen

Koncentrační závislosti na CAg10



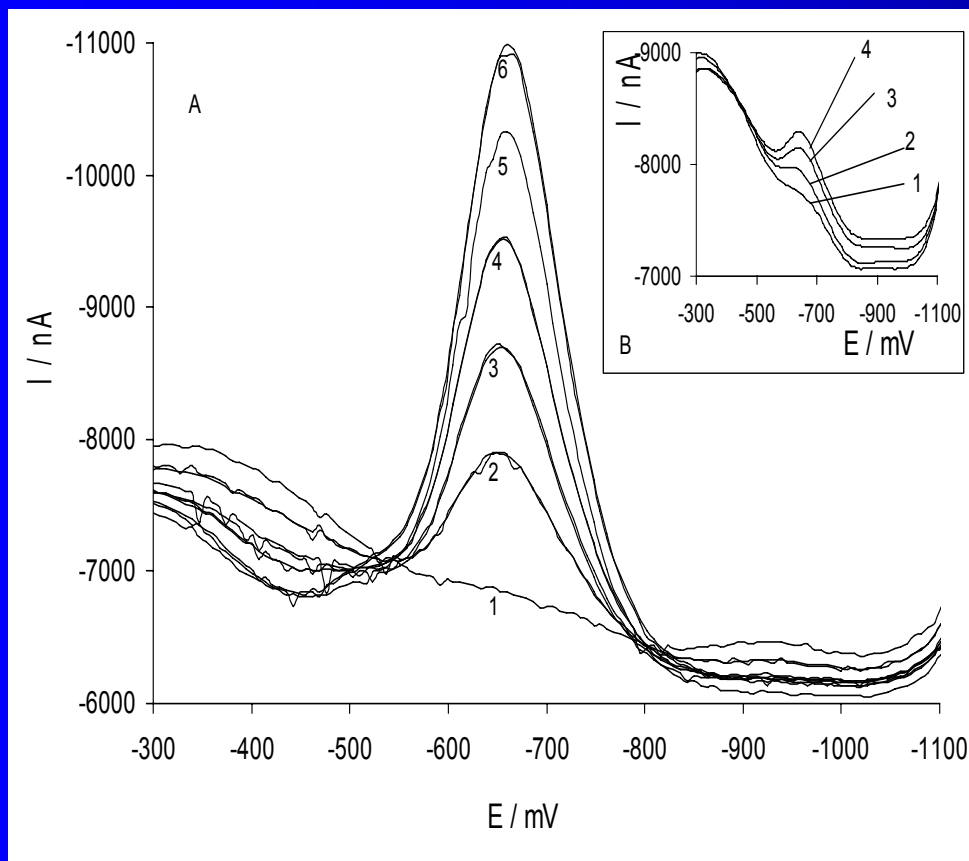
DP voltamogramy 2-nitronaftalenu v 0.05 M boraxovém pufru o pH 8, $E_{\text{poč}} = -300$ mV, $E_{\text{kon}} = -1300$ mV, c [$\mu\text{mol.l}^{-1}$]: 1-0; 2-20; 3-40; 4-60; 5-80, CAg10.



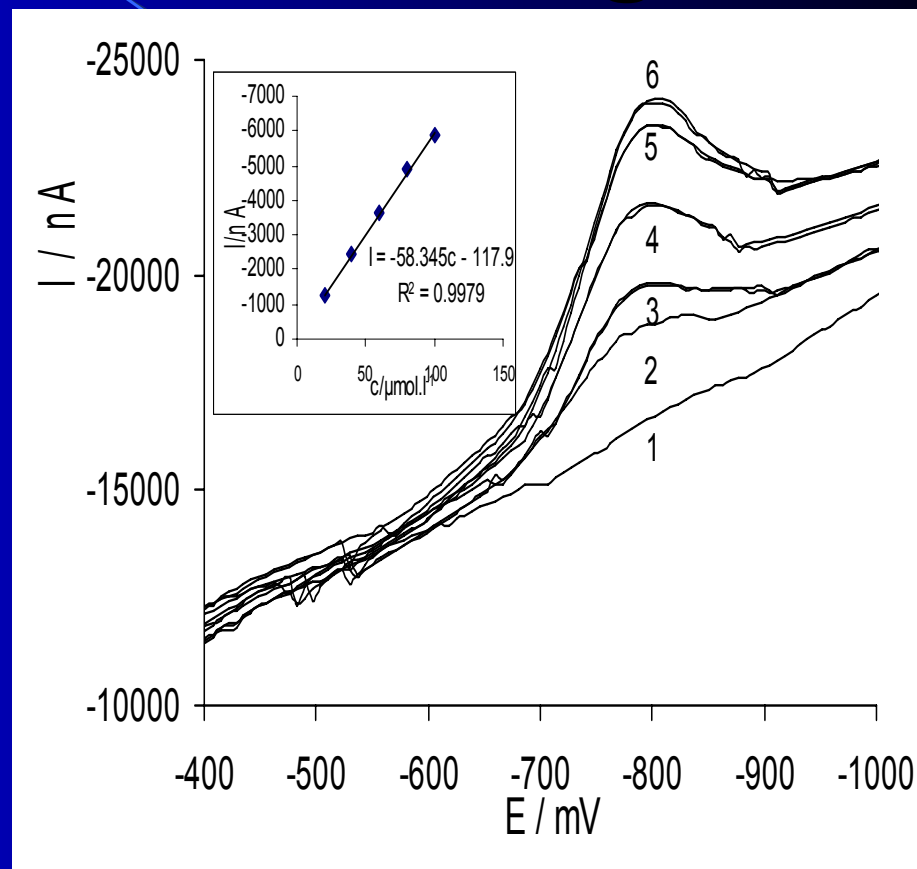
Kalibrační křivka 2-nitronaftalenu v koncentračním rozsahu $1 \cdot 10^{-5}$ - $8 \cdot 10^{-5}$ M v 0.05M boraxovém pufru o pH 8, CAg10

Nitronaftalen

Koncentrační závislosti na CAg15



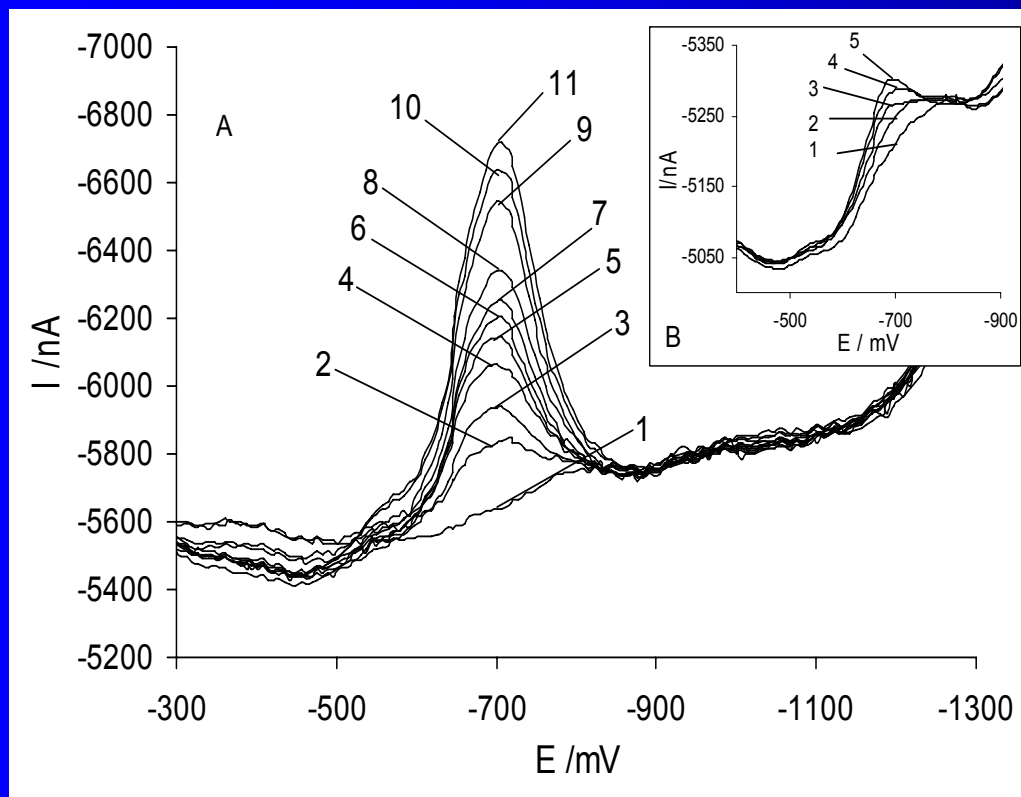
DP voltamogramy 2-nitronaftalenu na CAg15 v 0.05 M boraxovém pufru o pH 8, $E_{\text{poč}} = -300$ mV, $E_{\text{kon}} = -1300$ mV, A: $c[\mu\text{mol.l}^{-1}]$: 1-0; 2-20; 3-40; 4-60; 5-80; 6-100; B: $c[\mu\text{mol.l}^{-1}]$: 1-2; 2-4; 3-6; 4-8.



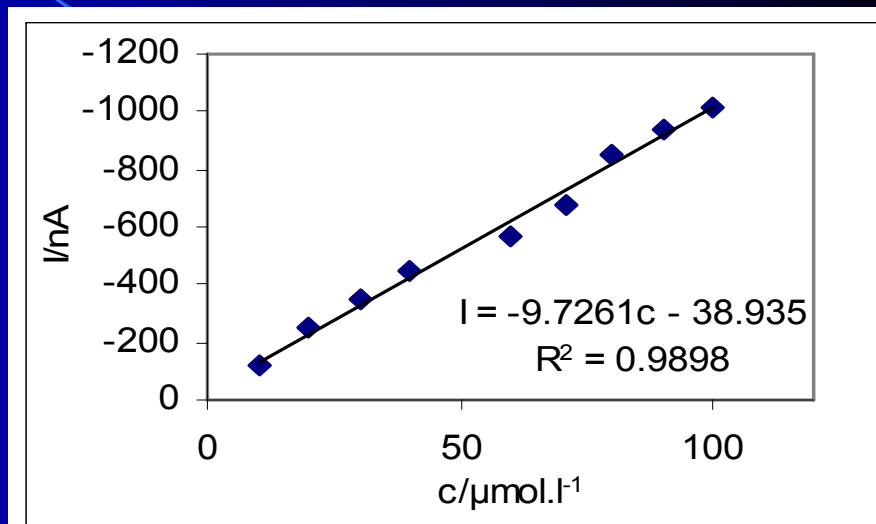
DC voltamogramy a kalibrační křivka 2-nitronaftalenu na CAg15 v 0.05 M boraxovém pufru o pH 8, $E_{\text{poč}} = -400$ mV, $E_{\text{kon}} = -1300$ mV, $c[\mu\text{mol.l}^{-1}]$: 1-0; 2-20; 3-40; 4-60; 5-80; 6-100.

Nitronaftalen

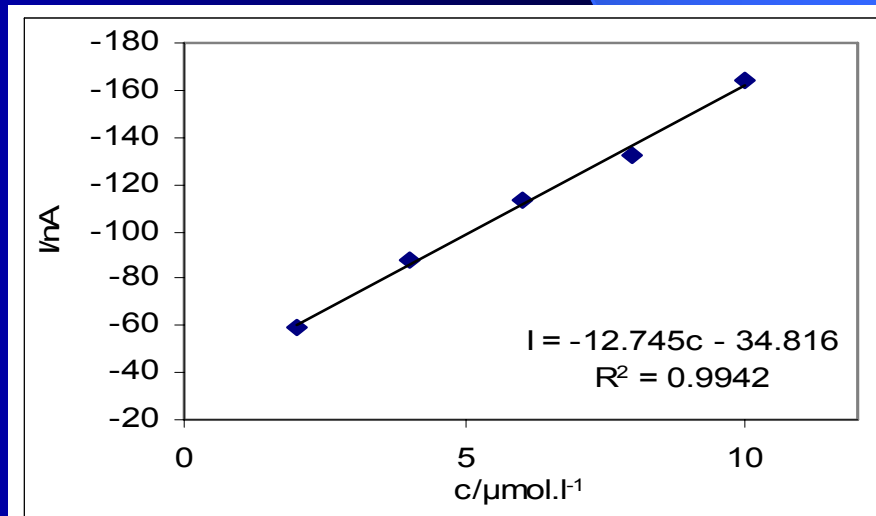
Koncentrační závislosti na CAg20



DP voltamogramy 2-nitronaftalenu na CAg20 v 0.05 M boraxovém pufru o pH 8, $E_{poč} = -300$ mV, $E_{kon} = -1300$ mV, A: $c[\mu mol.l^{-1}]$: 1-0; 2-10; 3-20; 4-30; 5-40; 6-50; 7-60; 8-70; 9-80; 10-90; 11-100; B: $c[\mu mol.l^{-1}]$: 1-2; 2-4; 3-6; 4-8; 5-10.



Kalibrační křivka 0-100 $\mu mol.l^{-1}$



Kalibrační křivka 2-10 $\mu mol.l^{-1}$

Statistické vyhodnocení výsledků - nitronaftalen

	C _{Ag} 10	C _{Ag} 15	C _{Ag} 20
Aritmetický průměr [nA]	80,9	262,5	73,6
Medián [nA]	77,6	262,5	75,0
Interval spolehlivosti [nA]	3,7	7,6	3,4
Směrodatná odchylka [nA]	6,0	13,2	6,1
Rel. směrodatná odchylka [%]	7,8	4,9	8,3
Šikmost	-0,5	-0,1	-0,3
Špičatost	2,6	2,9	3,4
Kritická úroveň [$\mu\text{mol.l}^{-1}$]	0,51	0,42	0,64
Mez detekce [nA]	18,1	39,5	18,4
Mez detekce [$\mu\text{mol.l}^{-1}$]	1,34	0,90	1,50
Mez stanovitelnosti [$\mu\text{mol.l}^{-1}$]	2,61	1,89	3,10

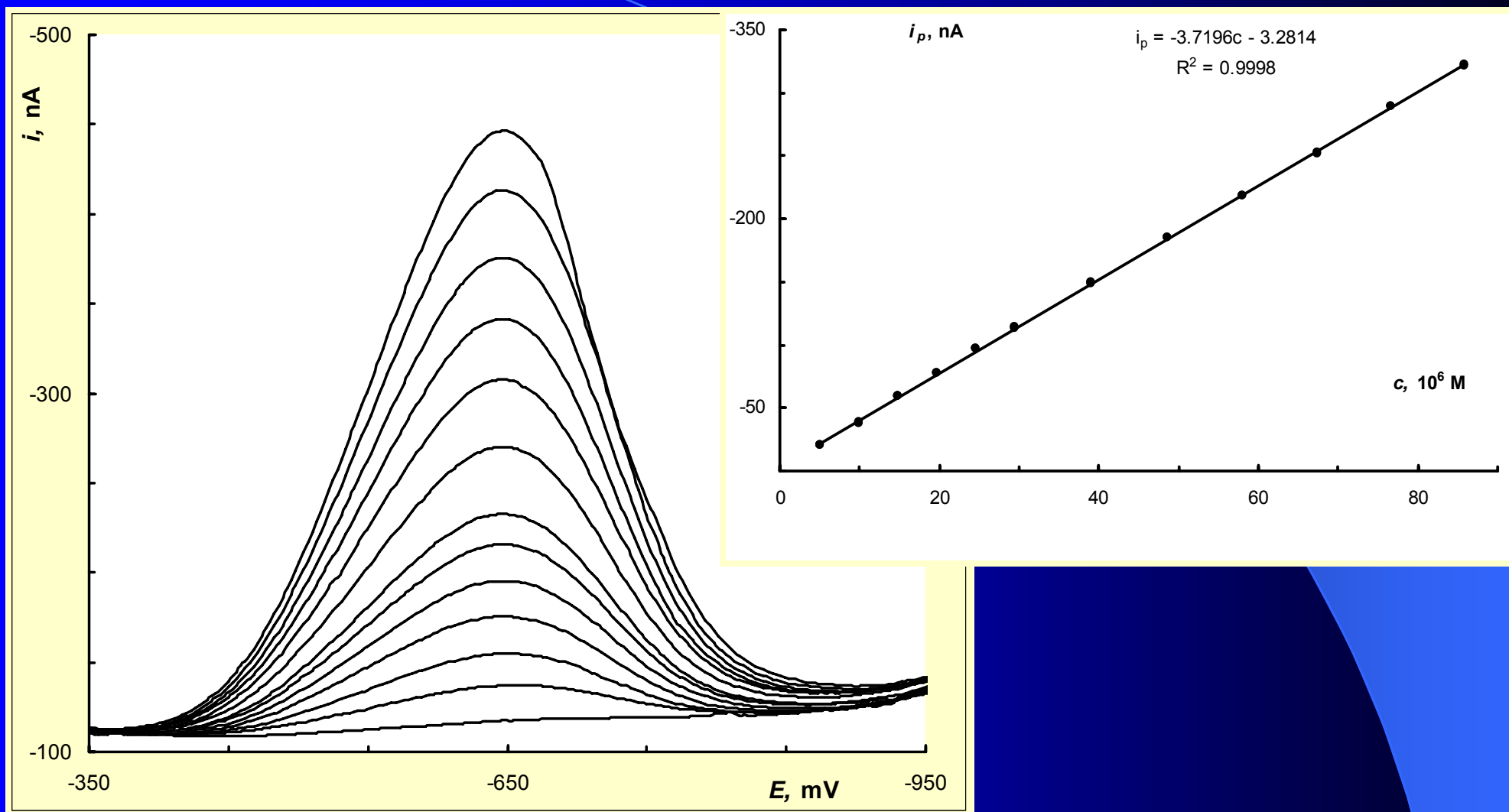
Srovnání výsledků nitrolátek na CE

	<i>2-nitronaftalen</i>			<i>6-nitroquinolin</i>			<i>5-nitrobenziimidazol</i>		
<i>Typ</i>	<i>AgE</i>	<i>CAG15</i>	<i>CCE30</i>	<i>AgE</i>	<i>CAG15</i>	<i>CCE30</i>	<i>AgE</i>	<i>CAG15</i>	<i>CCE30</i>
Kritická hodnota [$\mu\text{mol L}^{-1}$]	0,21	0,42	0,89	0,11	0,33	0,17	0,63	0,31	0,41
Mez detekce [nA]	5,7	39,5	0,3	19,9	8,5	0,6	13,8	2,3	0,5
Mez detekce [$\mu\text{mol L}^{-1}$]	0,36	0,90	0,90	0,22	0,49	0,40	1,07	0,69	0,98
Mez stanovitelnosti [$\mu\text{mol L}^{-1}$]	0,85	1,89	1,60	1,04	0,81	0,69	5,19	2,02	1,43
RSD [%]	3,48	4,99	7,64	10,48	4,10	7,29	10,41	5,21	8,29

Testované látky AgSA-CE

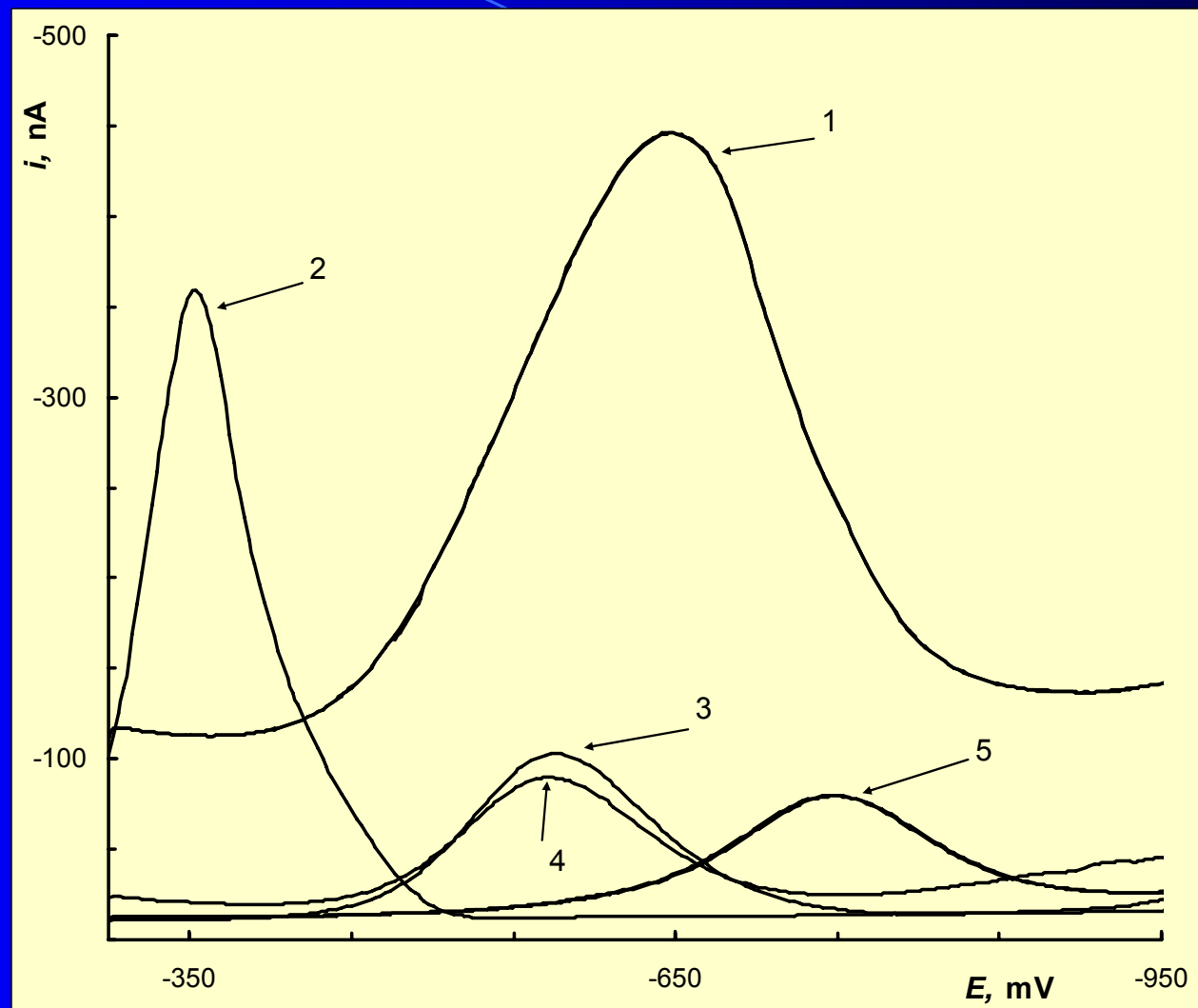
- ❖ p-Nitrofenol
- ❖ KIO_3
- ❖ Cd(II) , Pb(II) , Tl(I)
- ❖ Kyselina askorbová
- ❖ Cystein
- ❖ Adenin

p-nitrofenol



Redukce p-nitrofenolu na AgSA-CE; konc. závislost v rozmezí $0 - 8,58 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
DPV; základní elektrolyt – 0,1M octanový pufr o pH 4,8; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

p-nitrofenol

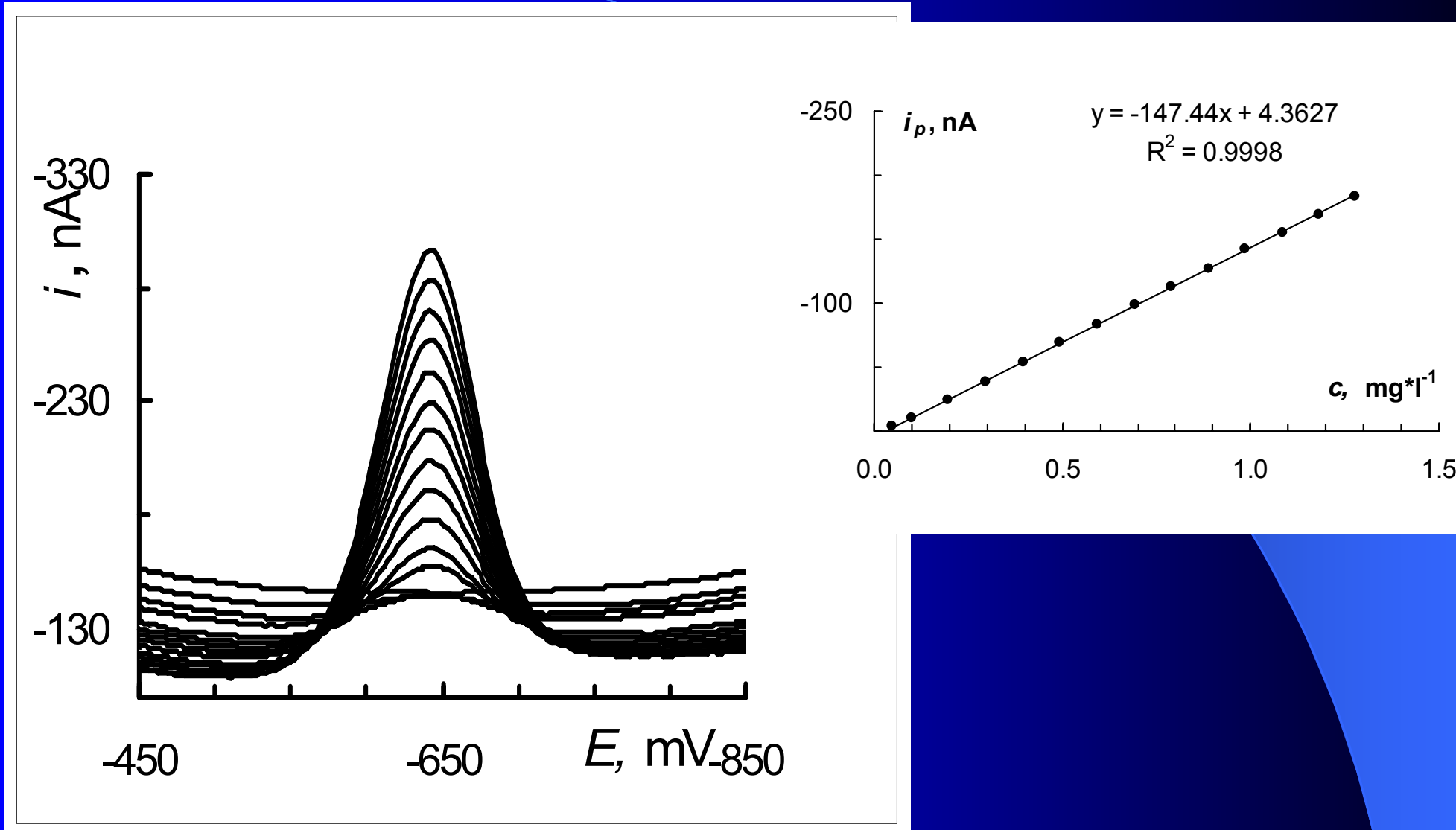


Srovnání odezvy $8,58 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ redukce p-nitrofenolu na různých elektrodách:

1 - AgSA-CE, 2 - HMDE, 3 - m-AgSAE, 4 - m-CuSAE, 5 - p-AgSAE;

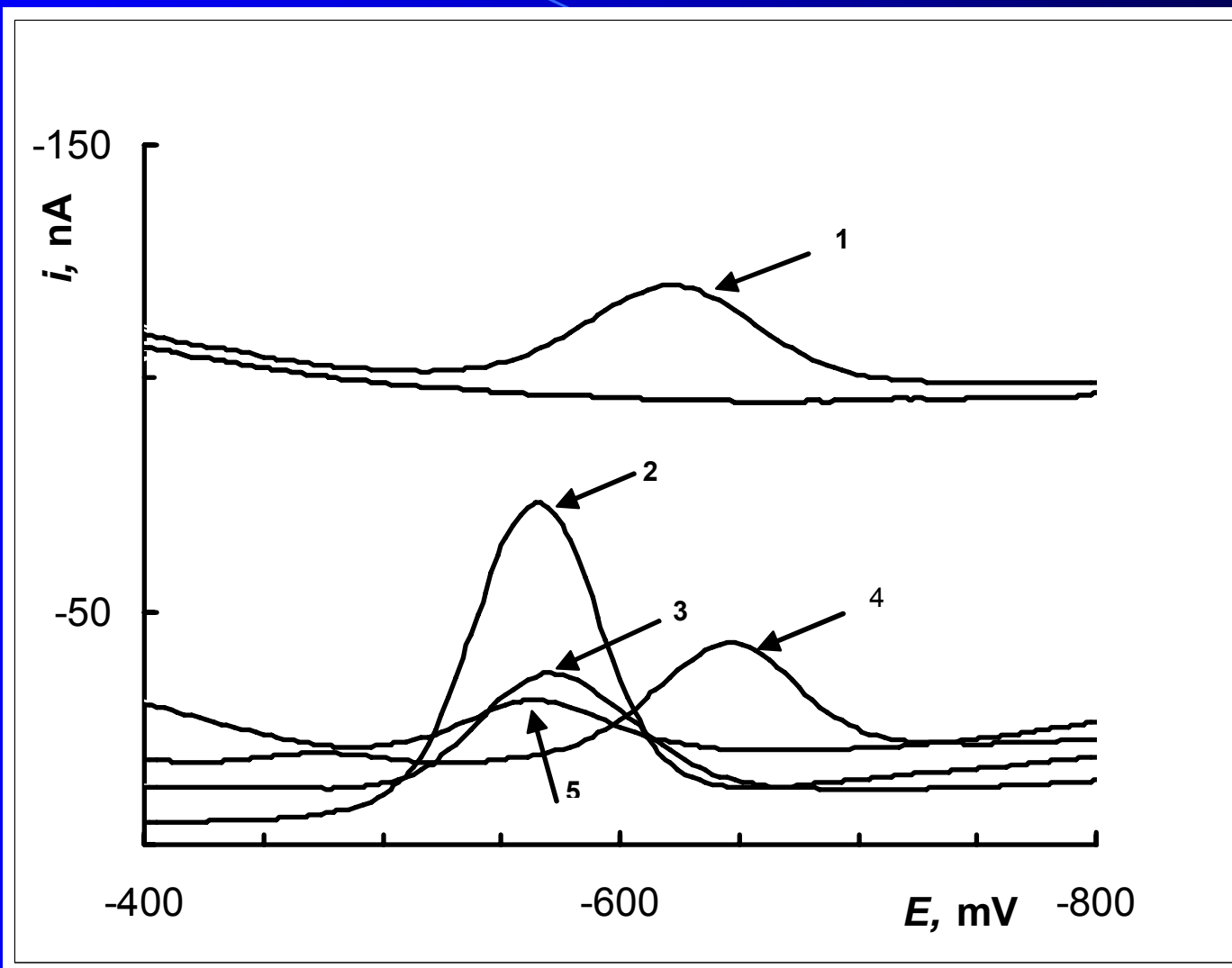
DPV; základní elektrolyt – 0,1M octanový pufr o pH 4,8; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Kadmium



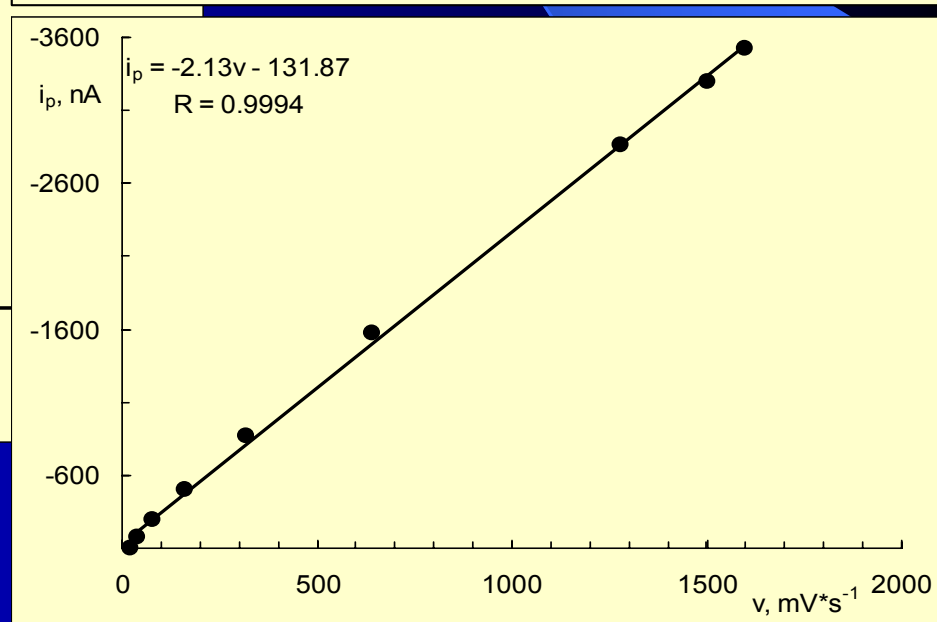
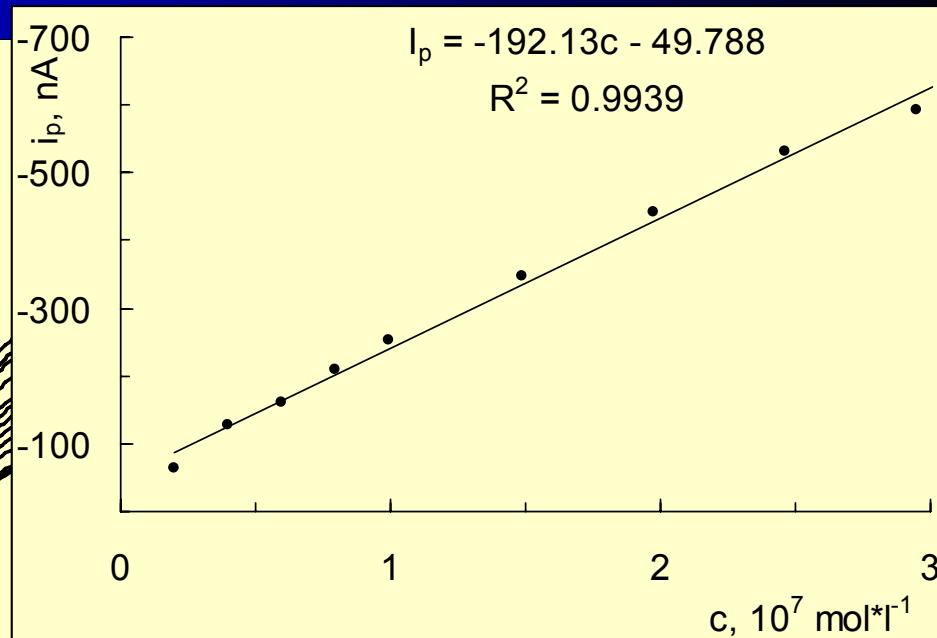
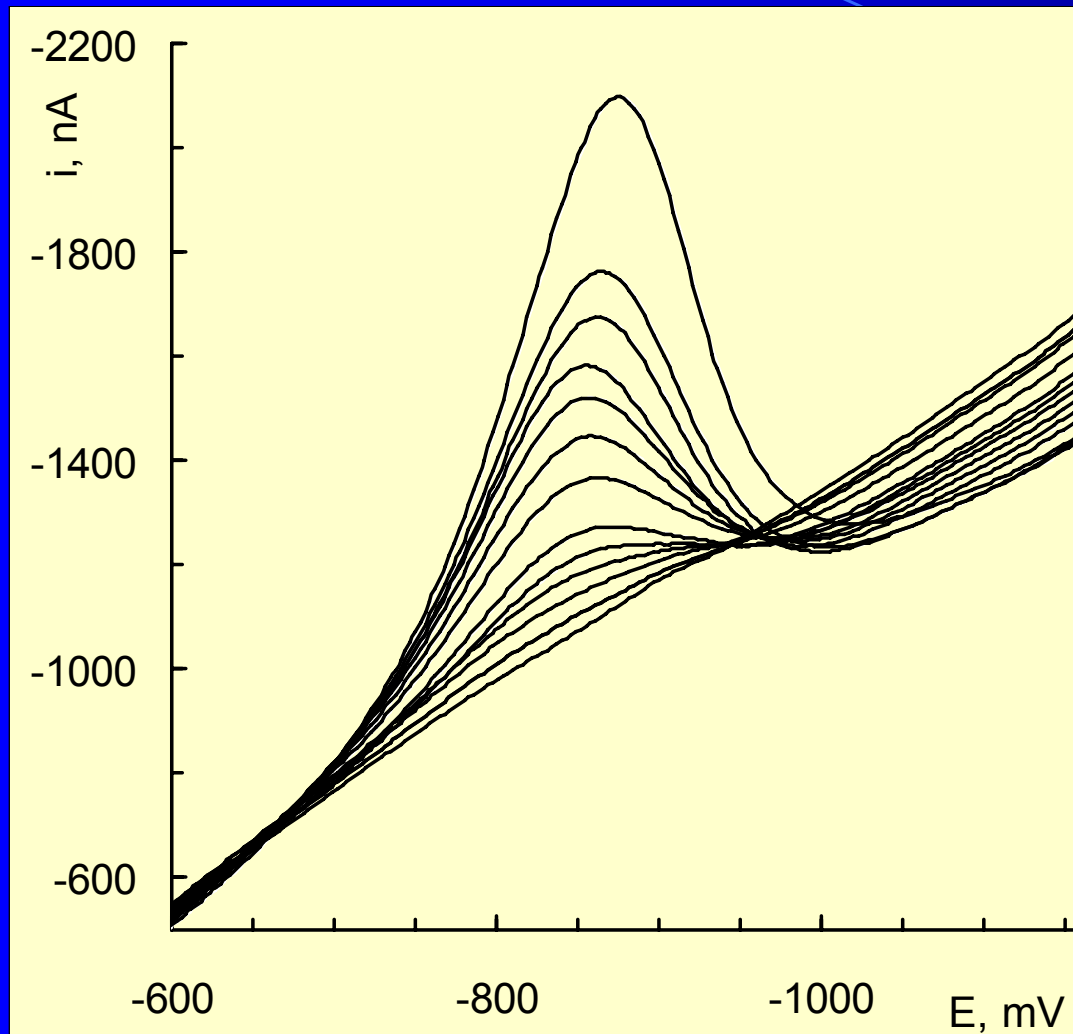
Redukce Cd²⁺ na AgSA-CE; konc. závislost v rozmezí 0 – 1,3· mg·l⁻¹; DPV; základní elektrolyt – 0,1M octanový pufr o pH 4,8; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Kadmium

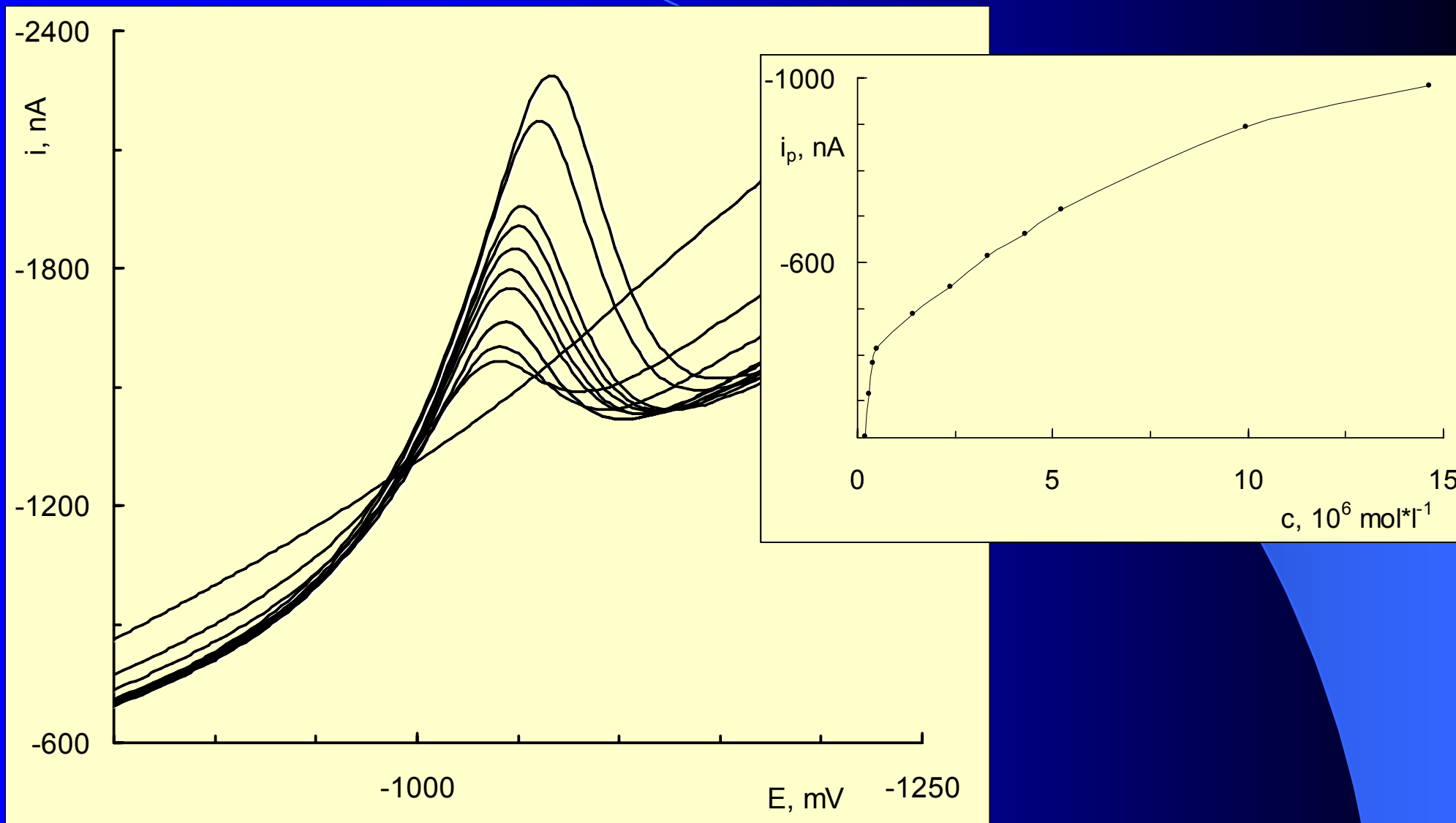


Srovnání odezvy $0,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ redukce Cd^{2+} na různých elektrodách:
1 – p-AgSAE, 2 - HMDE, 3 - m-AgSAE, 4 - AgSA-CE, 5 - m-CuSAE;
DPV; základní elektrolyt – $0,1 \text{ M}$ octanový pufr o pH 4,8; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Adenin



Cystein



Cystein na AgSA-CE; konc. závislost v rozmezí $0 - 14 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; DPV; základní elektrolyt – 0,1M octanový pufr o pH 4,8; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Statistické zpracování opakovaných měření různých analytů na AgSA-CE

	p-nitrofenol	KIO ₃	Cd	Pb	Cu	Kyselina askorbová
Parametr	$2,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$0,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$	$0,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$	$0,99 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$	$3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	$0,1 \text{ M}$
Průměrná výška píku, nA	118,31	203,01	14,25	2,64	51,66	106,10
Interval spolehlivosti, nA	0,56	0,78	0,20	0,08	0,99	1,31
Směrodatná odchylka, nA	0,85	1,18	0,30	0,13	1,50	1,97
RSD, %	0,71	0,58	2,12	4,73	2,90	1,86
Mez detekce ($3 \cdot \text{SD}$)	$0,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$0,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$	$0,006 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$	$0,014 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$	$0,10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
Mez detekce (Přímá metoda signálu, IUPAC)	$0,71 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$0,15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$	$0,015 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$	$0,017 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$	$0,12 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$	$0,13 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
Mez stanovení (Přímá metoda signálu, IUPAC)	$1,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$0,23 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$	$0,024 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$	$0,026 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$	$0,24 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$	$0,19 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

DPV bez akumulace; $N = 11$. Základní elektrolyty: KIO₃ v 0,1M NaOH, ostatní: octanový pufr o pH 4,8;

Analytické aplikace - Grafit-epoxy elektroda (CCE)

<i>Analyt</i>	<i>Elektroda/technika</i>	<i>Základní elektrolyt</i>	<i>LDR</i> <i>[mol·L⁻¹]</i>	<i>L_Q</i> <i>[mol·L⁻¹]</i>
Kyselina askorbová v kosmetických výrobcích	CCE/DPV	0.1M Fosf. pufr v methanol/voda (70/30, v/v) (pH 4)	$5 \cdot 10^{-5} - 1.7 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-7}$
Magnesium askorbát v kosmetických výrobcích	CCE/DPV	0.1M Fosf. pufr v methanol/voda (70/30, v/v) (pH 4)	$3 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Askorbium palimitát v kosmetických výrobcích	CCE/DPV	0.1M Fosf. pufr v methanol/voda (70/30, v/v) (pH 4)	$2 \cdot 10^{-5} - 7 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Kyselina askorbová v ovocných džusech a vitaminových tabletách	CCE modifikace kobalt fthalocyanin/FIA, DPV	0.05 M Fosf. pufr (pH 5)	$2.5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$
Diclofenac	CCE /DPV	pH 1	$2 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$	1×10^{-6}
Oktyl salicylát v opalovacích krémech	CCE /DPV	0.1 M tetrabutyl ammonium perchlorát in DMSO	$4 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$

LDR - lineární dynamický rozsah; L_Q – Mez stanovitelnosti

Analytické aplikace Grafit-metakrylátová elektroda (CME)

<i>Analyt</i>	<i>Elektroda /technika</i>	<i>Základní elektrolyt</i>	<i>LDR [mol·L⁻¹]</i>	<i>L_Q [mol·L⁻¹]</i>
Tryptofan v krmivu	CME/CV	0.1 M KCl + 0.1 M fosfát, pH 7.5	$6 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$
Cystein	CME/CV	0.1 M KCl + 0.1 M fosfát, pH 7.5	$2 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Tryptofan	CME /CV	0.1 M KCl + 0.1 M fosfát, pH 7.5	$1.6 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Tyrosin	CME /CV	0.1 M KCl + 0.1 M fosfát, pH 7.5	$2 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$

Grafit-stříbrná elektroda (CAgE)

<i>Analyt</i>	<i>Elektroda /technika</i>	<i>Základní elektrolyt</i>	<i>LDR [mol·L⁻¹]</i>	<i>L_Q [mol·L⁻¹]</i>
Dopamin	CAgE-pokrytí Nafionem	0.1 M KNO ₃ , pH 7	$6.6 \cdot 10^{-6} - 1.2 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$

LDR - lineární dynamický rozsah; L_Q – Mez stanovitelnosti

Analytické aplikace

Grafit-polytetrafluoroethylen (PTFE-G)

<i>Analyt</i>	<i>Elektroda /technika</i>	<i>Základní elektrolyt</i>	<i>LDR [mol·L⁻¹]</i>	<i>L_Q [mol·L⁻¹]</i>
Diclofenac	PTFE-G /DPV	pH 1		

Grafit - PVC (GPVCE)

<i>Analyt</i>	<i>Elektroda /technika</i>	<i>Základní elektrolyt</i>	<i>LDR [mol·L⁻¹]</i>	<i>L_Q [mol·L⁻¹]</i>
Quercetin v Ginkgo Bilobě	GPVCE/NP-HPLC	0.01M KCl	$3.2 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$
Kempferol v Ginkgo Bilobě	GPVCE/ NP-HPLC		$2.4 \cdot 10^{-4}$ - $3.3 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-7}$
Dopamin	GPVCE/DPV	0.1M fosfátový pufr, pH 7.4	$4 \cdot 10^{-7}$ - $1.6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Kyselina močová	GPVCE/DPV	0.1M fosfátový pufr, pH 7.4	$2 \cdot 10^{-7}$ - $1.6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Glukóza	GPVCE-Cu ₂ O/FIA	25 mM fosfátový pufr, pH 6.9	$1.1 \cdot 10^{-3}$ - 10^{-2}	$1.1 \cdot 10^{-3}$

LDR - lineární dynamický rozsah; L_Q – Mez stanovitelnosti

Analytické aplikace Jiné kompozitní elektrody

<i>Analyt</i>	<i>Elektroda /technika</i>	<i>Základní elektrolyt</i>	<i>LDR [mol·L⁻¹]</i>	<i>L_Q [mol·L⁻¹]</i>
Dopamin	sol-gel CCE/CE	25 mM fosf. pufr, pH 6.5	$2 \cdot 10^{-6} - 8 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-8}$
Epinefrin	sol-gel CCE/CE	25 mM fosf. pufr, pH 6.5	$5 \cdot 10^{-6} - 8 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-8}$
Glukóza	C/PVC-COOH/ferrocen + enzym		$1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Ethanol	Cu-PVC, Ni/Cu-PVC	0.1M KOH		
Butylovaný hydroxyanisol	Grafit-Vosk-Mn(II) Hexakvanoferát/DPV	0.1M NaCl	$5 \cdot 10^{-7} - 1.5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-8}$
Kyselina askorbová	Grafit-Vosk-Mn(II) Hexakvanoferát/DPV	0.1M NaCl	$5.5 \cdot 10^{-5} - 1.4 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$
Butylovaný hydroxyanisol	Vosk-Hexakvanoferát-Grafit – parafin/DPV	0.1M KNO ₃ , pH6	$7.5 \cdot 10^{-6} - 8 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-6}$
Butylovaný hydroxyanisol	Kobalt-Hexakvanoferát-Grafit – parafin/CV	0.1M NaCl, pH7	$8 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Hydrochinon ve vývojce	grafit-ricinový olej-polyurethan (60% grafit, w/w)/DPV	0.1 M octanový pufr, pH 4	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-7}$
Tricyklické antidepresivum Imipramin	Grafit-polyurethan/SWV	0.1M BR pufr, pH 7		$4.6 \cdot 10^{-9}$
Dopamin	Glassy carbon-nano-Cu ₂ O- methylenová modř		$1 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{-8}$

LDR - lineární dynamický rozsah; L_Q – Mez stanovitelnosti

Analytické aplikace Jiné kompozitní elektrody

<i>Analyt</i>	<i>Elektroda/technika</i>	<i>Základní elektrolyt</i>	<i>LDR</i> <i>[mol·L⁻¹]</i>	<i>L_Q</i> <i>[mol·L⁻¹]</i>
Insulin	Keramický uhlík-Ni-oktakyanomolybdát(IV) draselný/FIA	pH 7.4	$5 \cdot 10^{-10} - 5 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-10}$
Alkalická fosfatáza v mléce	Grafite-Teflon-tyrosinasa/FIA	pH 8.5	$2 \cdot 10^{-13} - 2 \cdot 10^{-11}$	$7 \cdot 10^{-14}$
Cystein	Keramický uhlík - Ru[(tpy)(bpy)Cl]PF ₆ /FIA	0.1M fosfátový pufr, pH 2	$5 \cdot 10^{-6} - 7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-14}$
Glutathion	Keramický uhlík - Ru[(tpy)(bpy)Cl]PF ₆ /FIA	0.1M fosfátový pufr, pH 2	$5 \cdot 10^{-6} - 7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-14}$
Insulin	Keramický uhlík - Ru[(tpy)(bpy)Cl]PF ₆ /FIA	0.1M fosfátový pufr, pH 7	$5 \cdot 10^{-10} - 8 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-10}$

LDR - lineární dynamický rozsah; L_Q – Mez stanovitelnosti

Nevýhody kompozitních elektrod

- Horší obnova povrchu
- Horší detekční limity
- Kratší životnost

Závěry

- Neobsahuje kapalnou rtuť
- Jednoduchá a ekonomicky přijatelná příprava elektrod
- Široké analytické aplikace (stanovení kovů, dusitanů, dusičnanů, halogenidů, azosloučenin, nitrolátek, aminosloučenin, nukleové kyseliny aj.) – „senzor šitý na míru“
- Studium UPD efektu
- Dlouhodobá použitelnost bez výraznější úpravy povrchu.
- Dobrá reprodukovatelnost analytických výsledků.
- Lze připevnit kamkoliv
- Vlastnosti podobné HMDE, tj. výhodná alternativa k HMDE a k metalickým či amalgámovým elektrodám
- Postačující detekční limity
- Neodpadne kapka!!

Publikace – kompozitní elektrody

1. Navrátil T., Kopanica M.: Chem. Listy 96, 111 (2002).
2. Navrátil T., Kopanica M.: Crit. Rew. Anal. Chem. 32, 153 (2002).
3. Navrátil T., Kopanica M.: Chem. Anal. (Warsaw) 48, 265 (2003).
4. Šebková S.: Dizertační práce. Univerzita Pardubice, Pardubice 2004.
5. Navrátil T., Šebková S., Kopanica M.: Anal. Bioanal. Chem. 379, 294 (2004).
6. Šebková S.: Chem. Listy 97, 201 (2003).
7. Šebková S., Navrátil T., Kopanica M.: Anal. Lett. 36, 2767 (2003).
8. Šebková S., Navrátil T., Kopanica M.: Anal. Lett. 37, 603 (2004).
9. Šebková S.; Navrátil, T.; Kopanica, M.: Chem. Anal. Warsaw, submitted 2004.
10. Navrátil, T., Senholdova, Z., Shanmugam, K., Barek, J., Electroanalysis 2006, 18, 201.
11. Sebkova, S., Navratil, T., Kopanica, M., Anal. Lett. 2005, 38, 1747.
12. Sestakova, I., Navratil, T., Bioinorg. Chem. Appl. 2005, 3, 43.
13. Sebkova, S., Chem. Listy 2006, 100, 449.
14. Sebkova, S., Chem. Listy 2003, 97, 201.
15. Pecková K., Dizertační práce. Karlova Univerzita v Praze 2001.
16. Krista J. Dizertační práce. Karlova Univerzita v Praze 2001.
17. Barek, J., Fischer, J., Navrátil, T., Pecková, K., Yosypchuk, B., Zima, J., Electroanalysis, 2007, accepted.
18. Navrátil T.: Kompozitní elektrody. Kurs Možnosti inovací v elektroanalytické chemii, projekt „Pražské analytické centrum inovací“ (Prague Centre for Innovations in Analytical Chemistry) , ISBN 978-80-86238-16-6, Praha 2006, 113-118.

Poděkování

Poděkování za finanční podporu

projektu MPO ČR 1H-PK/42;

GA ČR 203/07/1195;

MŠMT ČR projekt LC 06035;

výzkumnému záměru MSM 0021620857

a

všem přítomným za pozornost

