

**Pražské analytické centrum inovací**

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

# **Sensory na bázi borem dopovaného diamantu**

**Jiří Barek**

**Univerzita Karlova v Praze**

**Přírodovědecká fakulta**

**Katedra analytické chemie**

**UNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí**



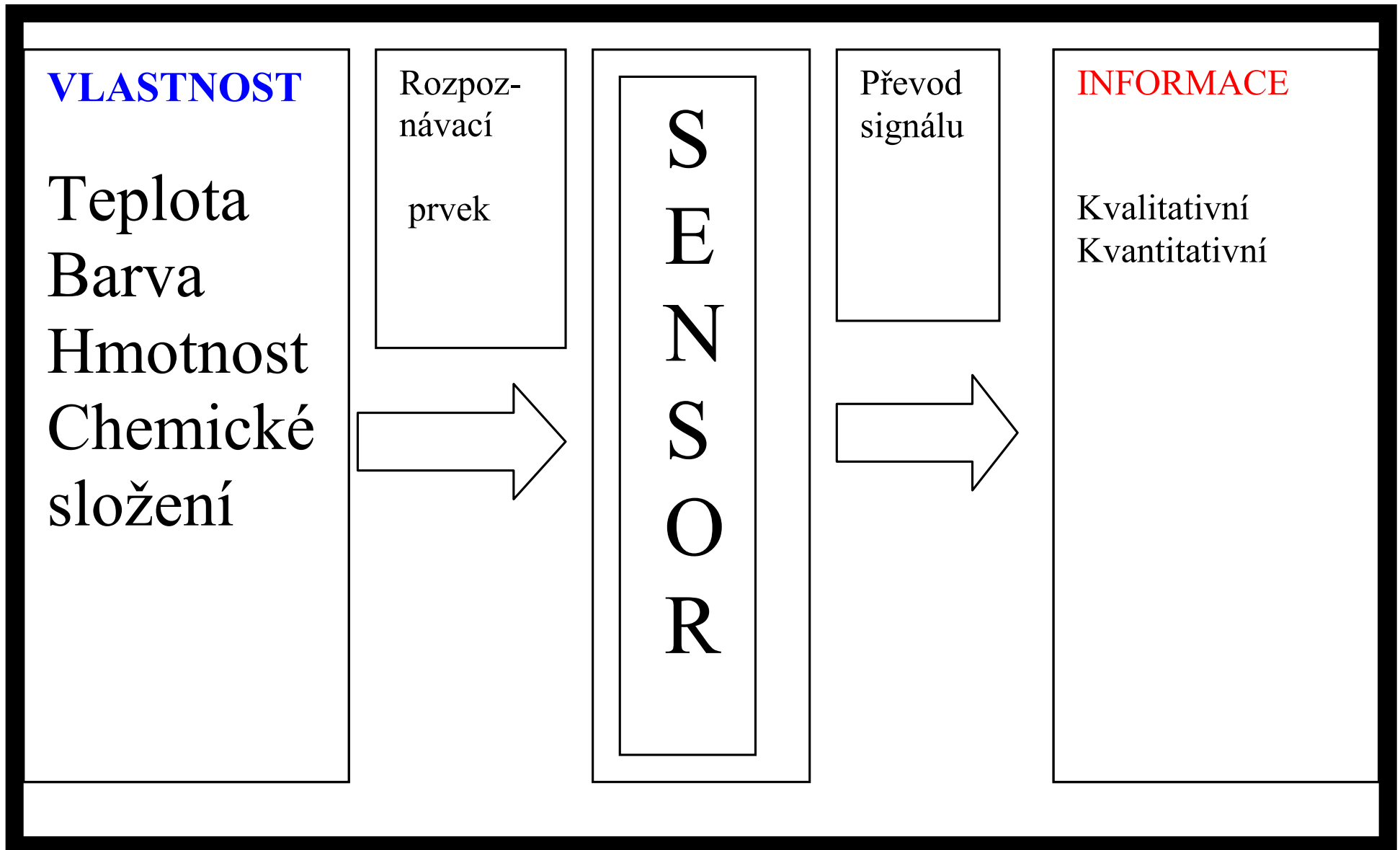
**“Analytical chemistry is doomed to continue occupying a position subordinate to other branches if analytical chemists do not stop teaching and practicing chemical analysis solely as an empirical technique and art”**

**Ostwald**

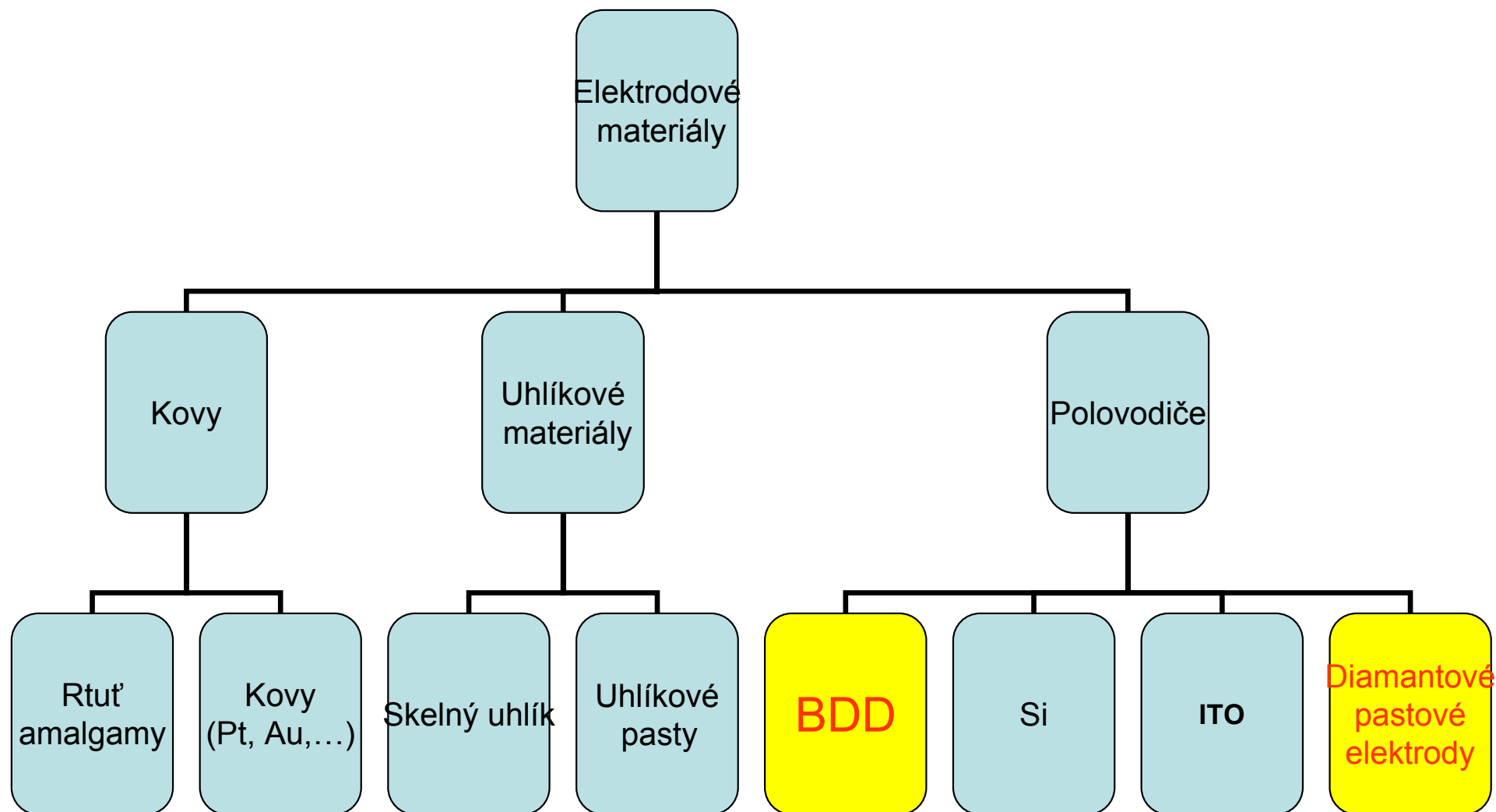
# Osnova přednášky

- **Obecná charakteristika diamantových filmů**
- **Typy diamantových filmů**
- **Detekce látek v plynné fázi**
- **Voltametrická detekce ve vsádkovém upořádání**
- **Amperometrická detekce v průtokovém uspořádání**

# PRINCIP SENSORU



# Klasifikace elektrodových materiálů



# **Požadavky na nové elektrodové materiály**

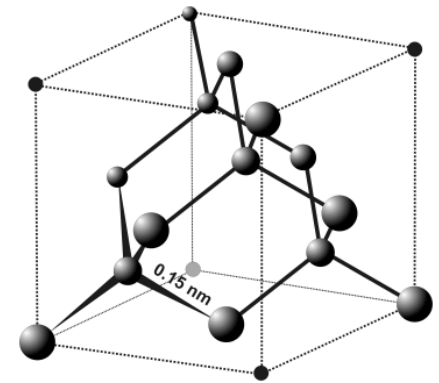
- **Širší potenciálové okno**
- **Nižší šum a zbytkový proud**
- **Použitelnost v různých rozpouštědlech**
- **Odolnost vůči pasivaci**
- **Vyšší mechanická stabilita**
- **Kompatibilita se zelenou analytickou chemií**

# Uhlík jako elektrodový materiál

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

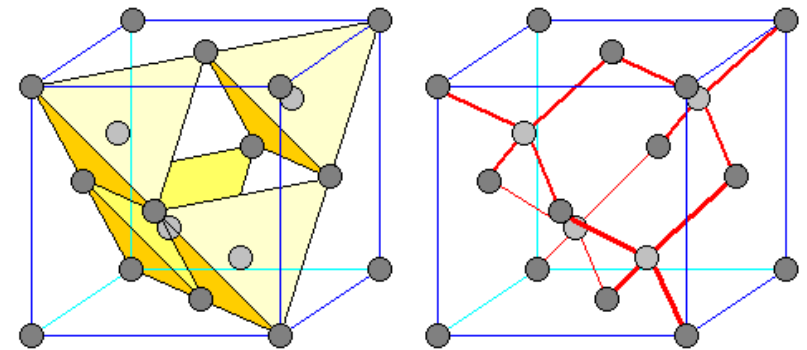
ii.  $sp^3$  modifikace ➤ diamant

- 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



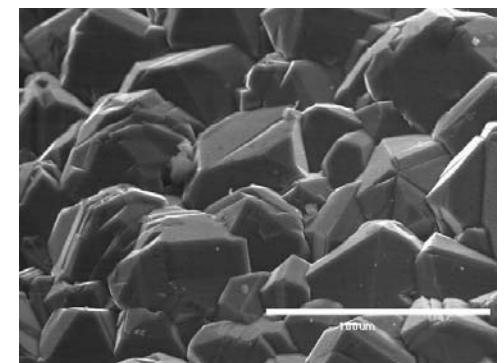
# Vlastnosti diamantu

- ✓  $sp^3$  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

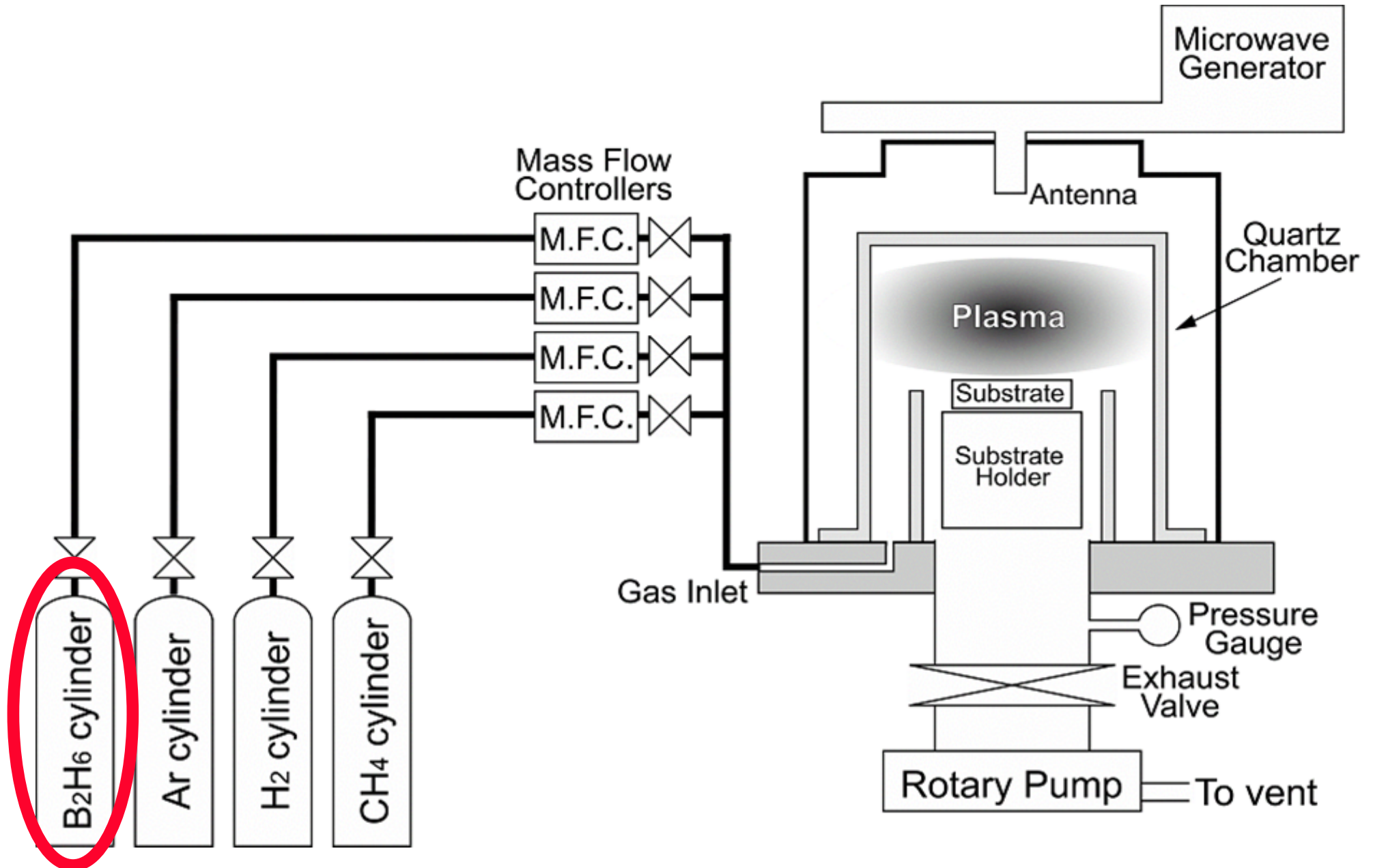
Ve směsi methanu a vodíku se tvoří radikály a další reaktivní částice, které difundují k povrchu rostoucí diamantové vrstvy. Na povrchu reagují a usazují se ve formě diamantu. Vysoká koncentrace vodíkových atomů zabraňuje tvorbě  $sp^2$  forem uhlíku.

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

# Fotoelektrochemická měření

Průhlednost diamantu a pozorovaný fotoelektrický jev umožňují využití fotoelektrochemických měření pro nedestruktivní charakterizaci tohoto elektrodového materiálu a nabízí možnost konstrukce různých optrod a sensorů kombinujících optické a elektrochemické principy

# 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.

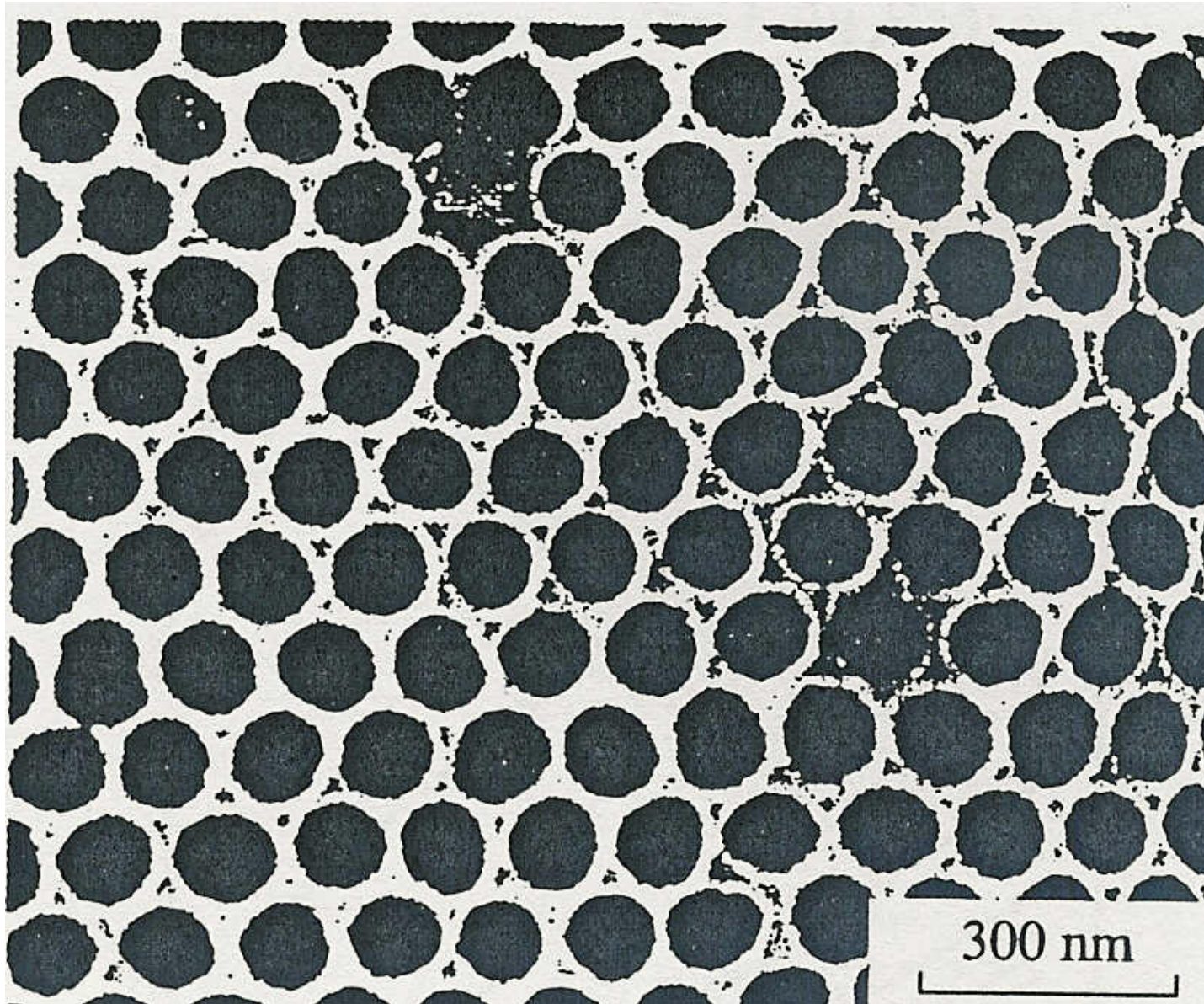
# VLIV HRUBOSTI POVRCHU

- Velikost narostlých mikro či nano krystalků borem dopovaného diamantu
- Kopíruje hrubost substrátu, na němž je diamantový film připravován
- S rostoucí hrubostí povrchu se zužuje dostupné potenciálové okno a zvyšuje se diferenciální kapacita a elektrochemická aktivita
- S rostoucí hrubostí se zpravidla zvyšuje i reversibilita elektrodových reakcí
- Rostoucí hrubost povrchu usnadňuje přenos náboje a umožňuje přechod z oblasti kinetické kontroly do oblasti kontroly difúzní, což může být výhodné z hlediska elektroanalytických aplikací.

# PRAVIDELNÉ USPOŘÁDÁNÍ PÓRŮ

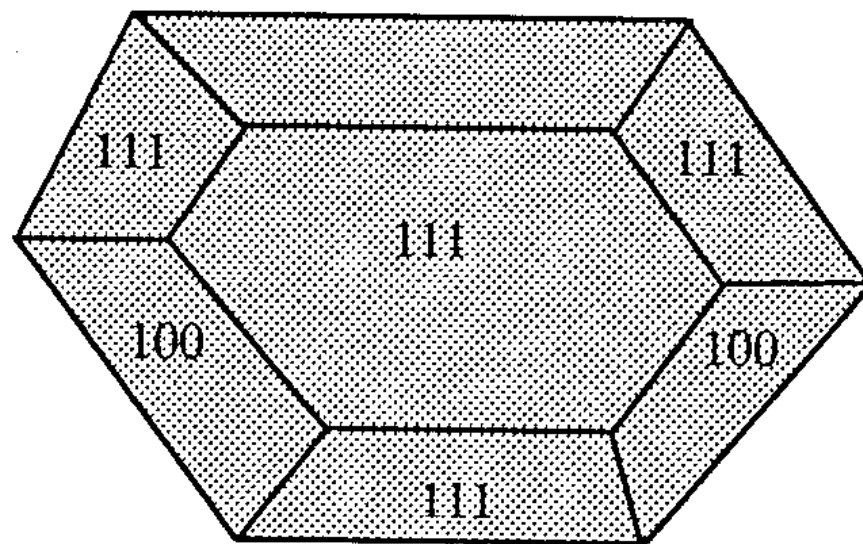
Reaktivním leptáním polykrystalického diamantového filmu v kyslíkové plasmě přes vhodně připravenou masku z  $\text{SiO}_2$  či  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s pravidelným systémem otvorů. Materiály s tímto povrchem mají sice srovnatelné dostupné potenciálové okno, ale výrazně vyšší zbytkový proud, což omezuje jejich využití v oblasti sensorů.

# PRAVIDELNÉ USPOŘÁDÁNÍ PÓRŮ



# MONOKRYSTALY BDD

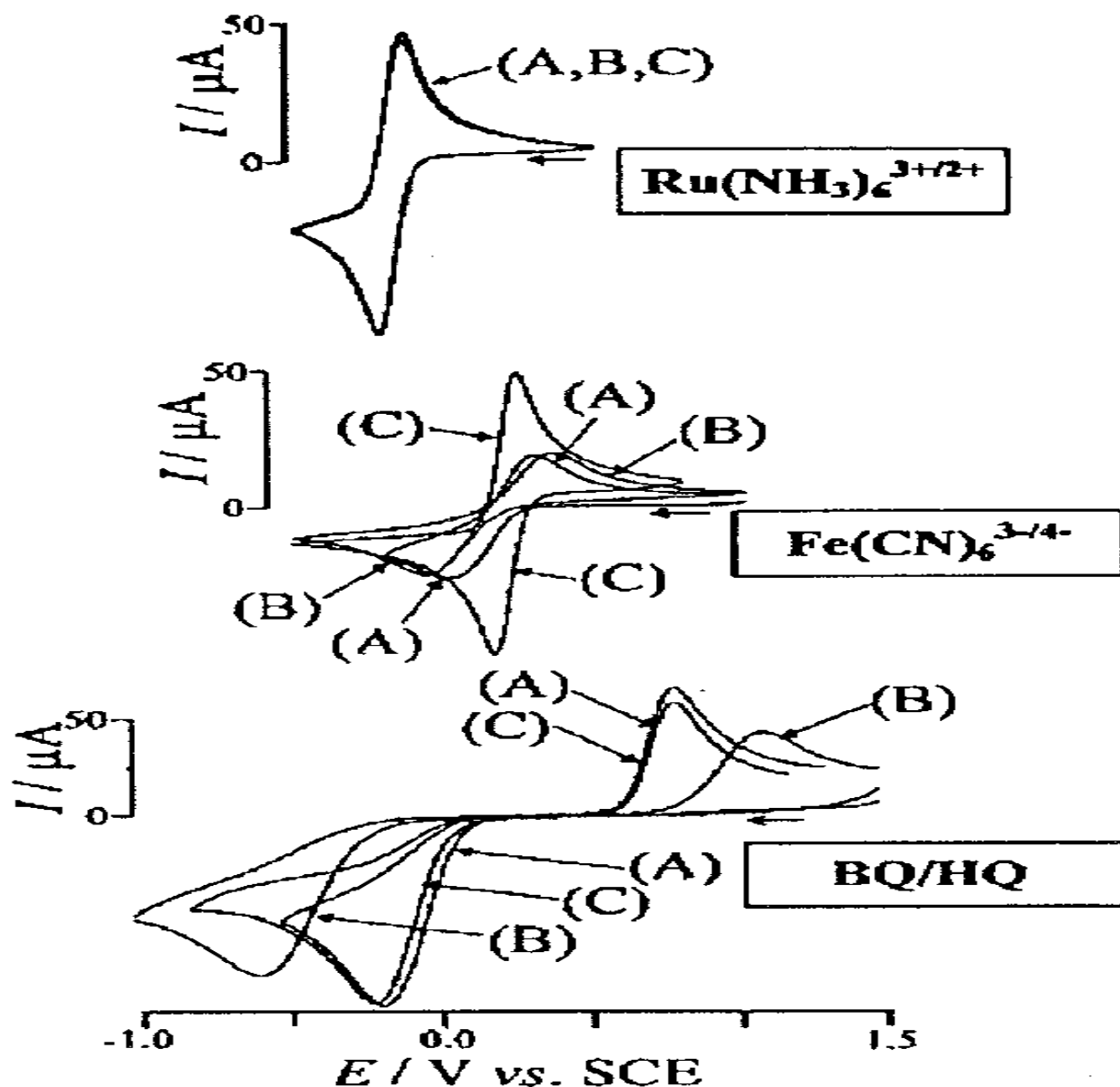
Elektrochemické vlastnosti pochopitelně závisí na krystalové orientaci elektroaktivní plochy, což souvisí s různou koncentrací atomů boru v různých plochách danou různou schopností těchto ploch inkorporovat atomy dopantu



# 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.

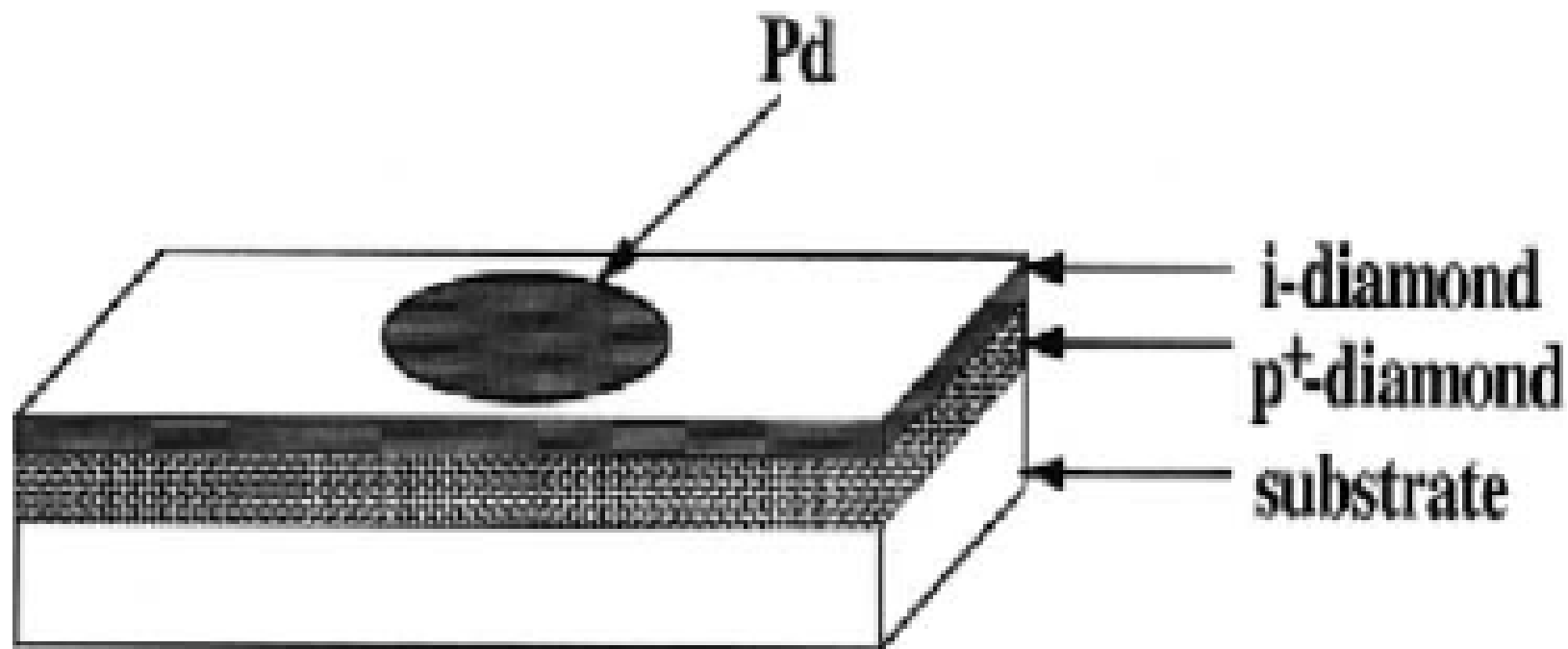
# MODIFIKACE BDDFE KOVY

Modifikace kovy či dalšími elektrochemicky aktivními materiály může být provedena mechanicky poněkud neobvyklou abrasivní technikou

# DETEKCE LÁTEK V PLYNNÉ FÁZI

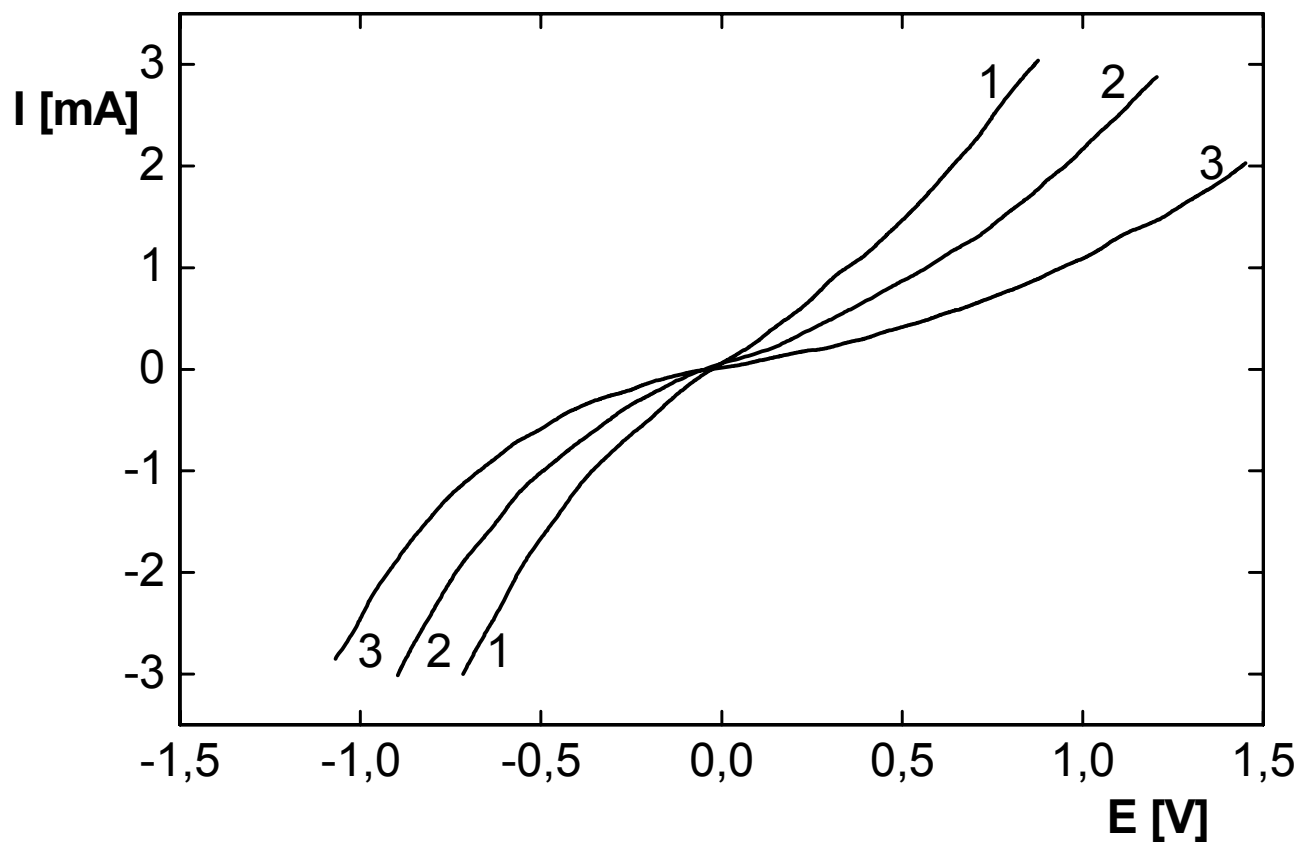
- Založené na architektuře katalyticky účinný kov (M - metal)- nevodivý diamant (I - insulative) - polovodičový diamant (S - semiconductor). Jedná se o tzv. MIS architekturu (viz obr. 1.4). Funkce tohoto typu sensoru např. při detekci vodíku lze popsat následovně:
- A. molekula vodíku se adsorbuje na povrchu paladia
- B. vodík disociuje a difunduje paladiem k rozhraní paladium-nevodivý diamant
- C. vodíkové atomy se adsorbují na vnitřní rozhraní mezi paladiem a nevodivým diamantem za vzniku vrstvy dipolů, která mění charakter pracovní křivky mezi paladiem a vnitřním diamantem
- D. mění se závislost proudu na napětí této MIS diody
- E. změny této závislosti jsou korelovány s parciálním tlakem vodíku v monitorovaném prostředí

# SENSOR NA BÁZI BDD



Charakteristika této diody se analogicky mění i při adsorpci benzenu, toluenu či dalších uhlovodíků, což lze využít při detekci těchto látek v plynné formě

# PRINCIP DETEKCE



I-E charakteristika diamantového sensoru při 200 °C a parciálním tlaku benzenu  
1- 8 torr; 2- 1 torr; 3- 0 torr.

# MECHANISMUS DETEKCE

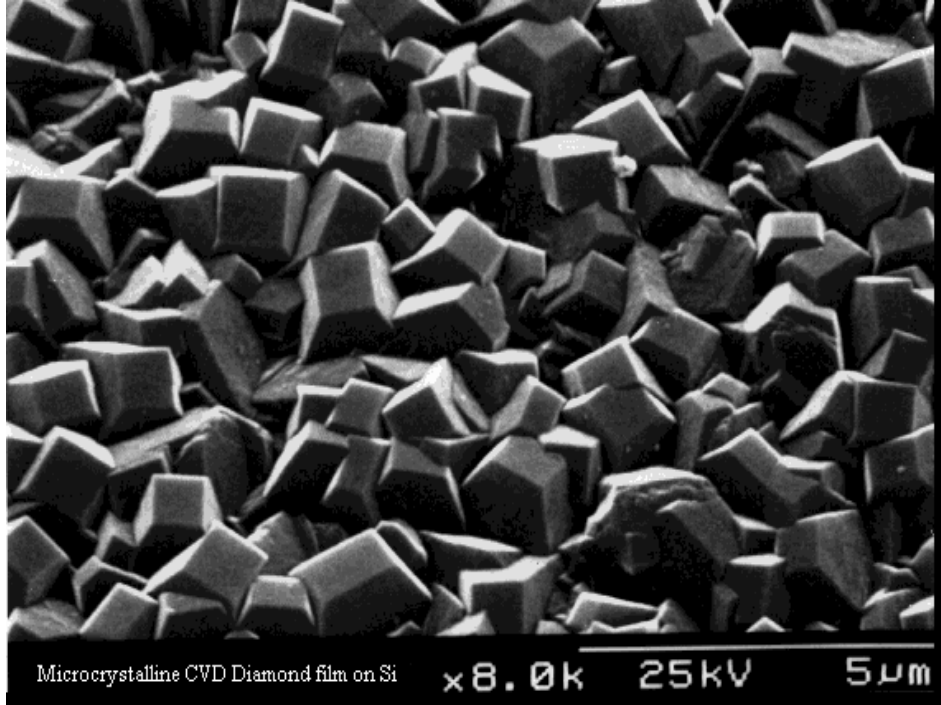
- proud při konstantním napětí, např. 0,5 V, závisí na parciálním tlaku benzenu, čehož se využívá k jeho detekci.
- V tomto případě je za **nejpravděpodobnější výklad funkce** sensoru přijímána možnost štěpení studovaných látek na menší částice, které difundují paladiem a na základě své adsorpce na rozhraní s diamantem ovlivňují pracovní charakteristiku sensoru.

# MECHANISMUS DETEKCE

Jiný navrhovaný mechanismus, založený na kompletní disociaci uhlovodíku a detekci vodíku po jeho průchodu vrstvou paladia na základě jeho vlivu na pracovní křivku sensoru, je méně pravděpodobný, protože vodík měřený proud snižuje, zatímco benzen i toluen ho zvyšují. Jinou možností je, že vrstva paladia je dostatečně porózní, takže umožňuje průchod nedisociovaných molekul benzenu či toluenu až k rozhraní paladia a diamantu. Tento mechanismus se s největší pravděpodobností uplatňuje u sensorů na oxid uhelnatý či ethanol.

# DETEKCE VE VSÁDKOVÉM USPOŘÁDÁNÍ

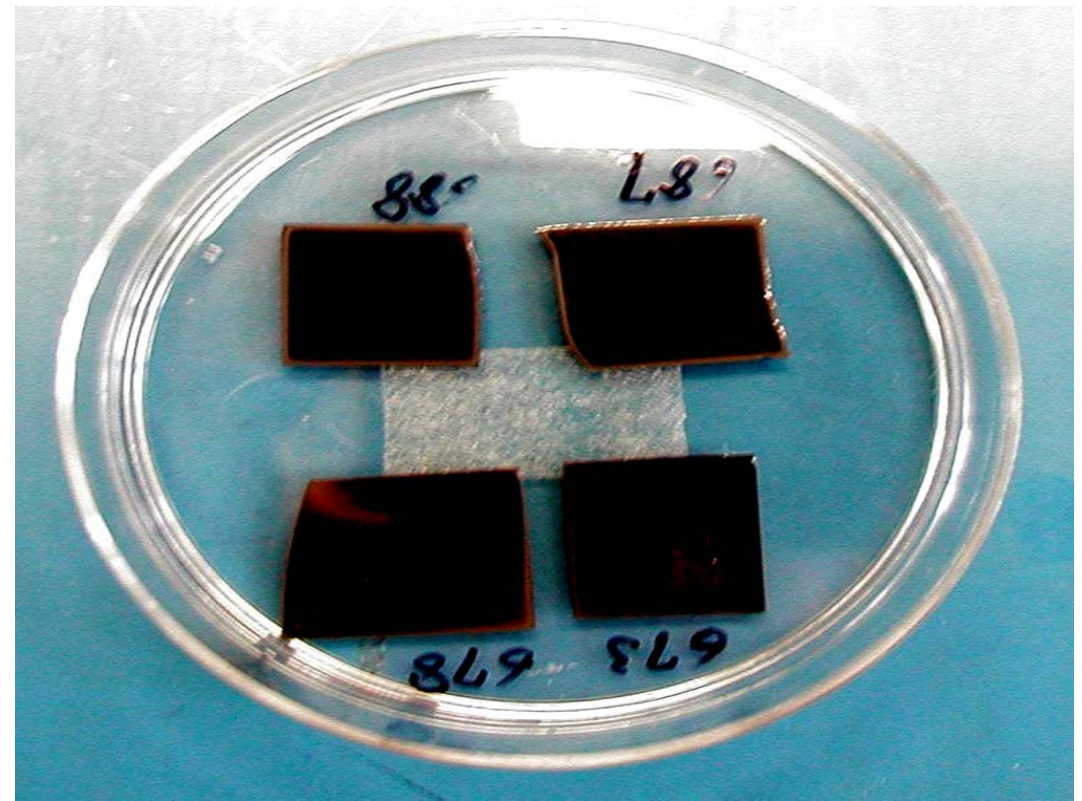
- Cyklická voltametrie
- Diferenční pulsní voltametrie
- Square wave voltametrie
- Hydrodynamická voltametrie
- Laser ablation voltametrie
- Chronoamperometrie
- Chronocoulometrie
- Sonoelektrochemie



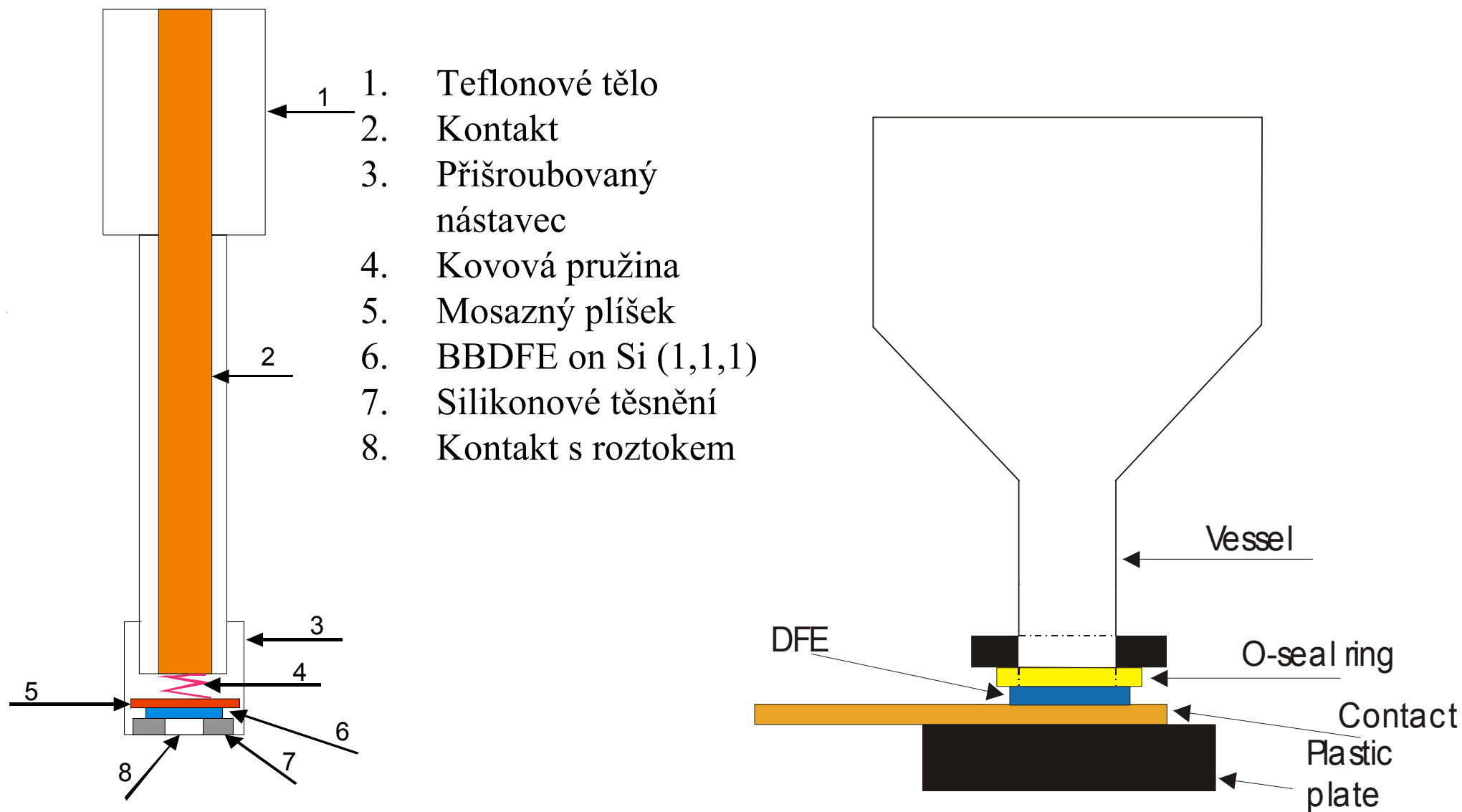
## **μ-BDDFE**

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

- tloušťka filmu 5 μm
- velikost krystalků 1 – 3 μm
- pouze  $sp^3$  uhlík
- hydrogenovaný povrch



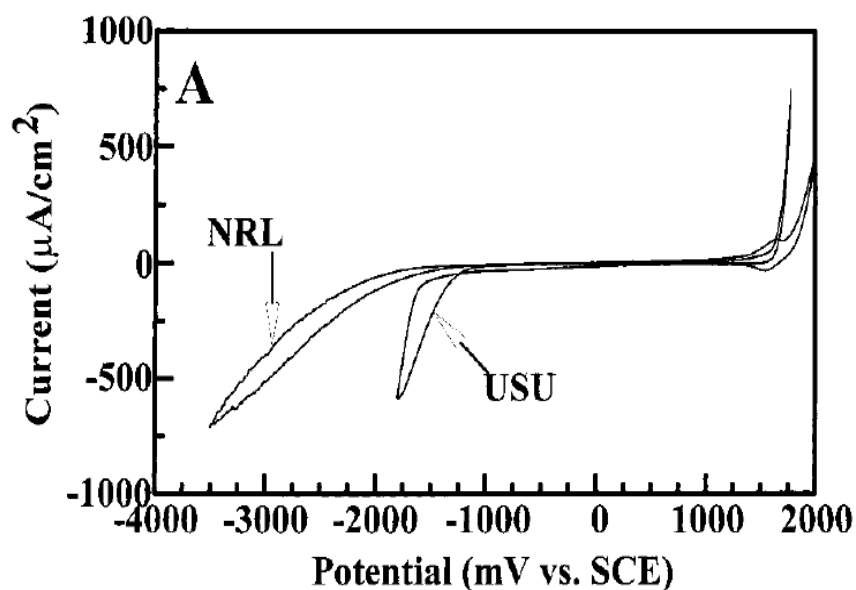
# BDDFE – velký potenciálový rozsah - nízký šum- nízká pasivace- mechanická robustnost - biokompatibilita



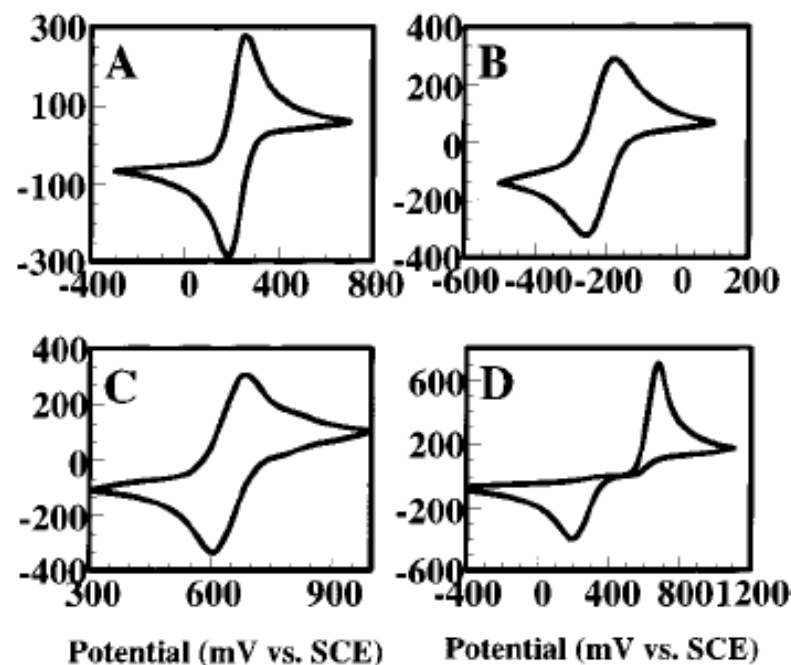




# Elektrochemické vlastnosti diamantu



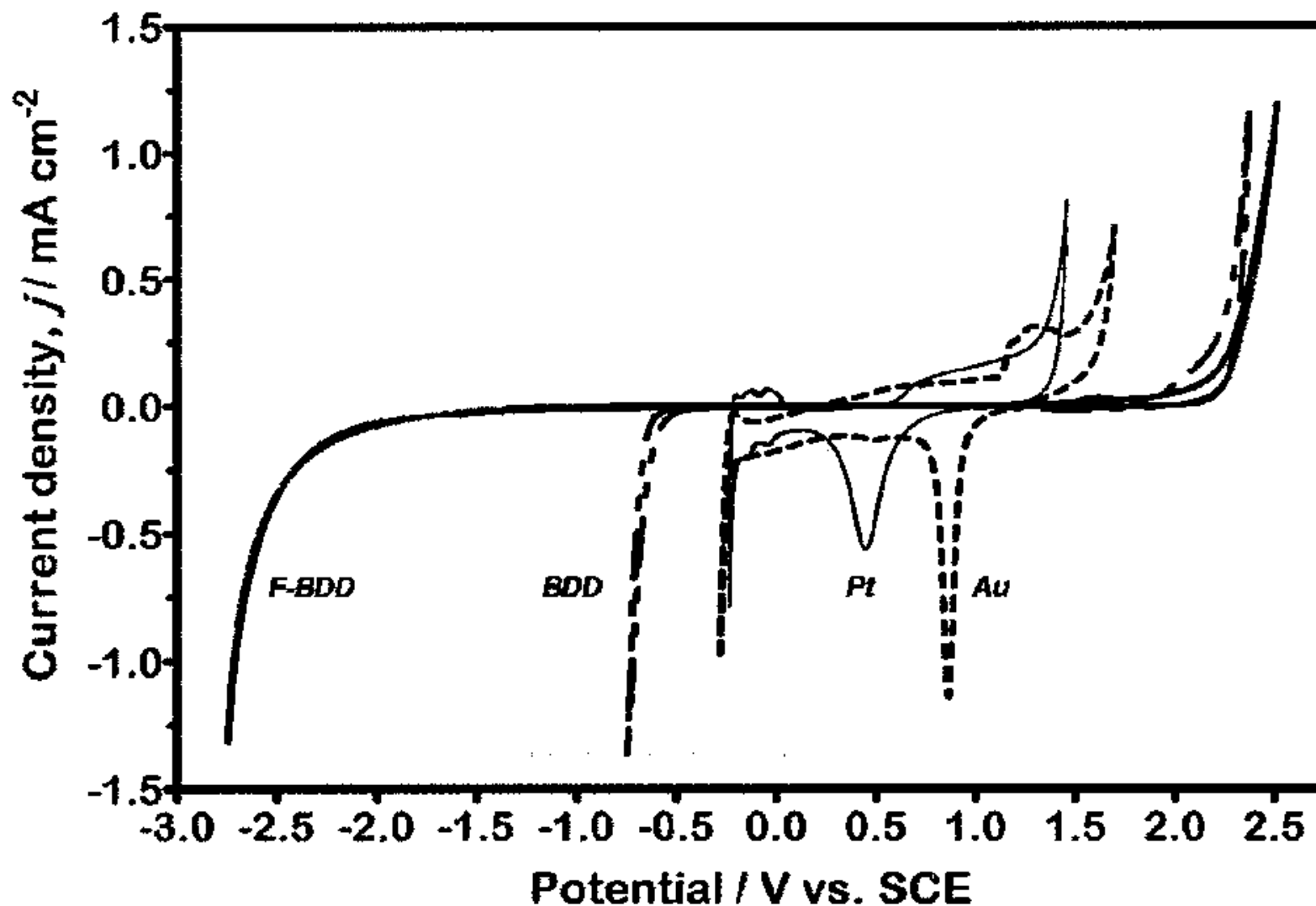
Cyklické voltamogramy měřené na dvou polykrystalických diamantových filmech v 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> při 0,1V/s



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*

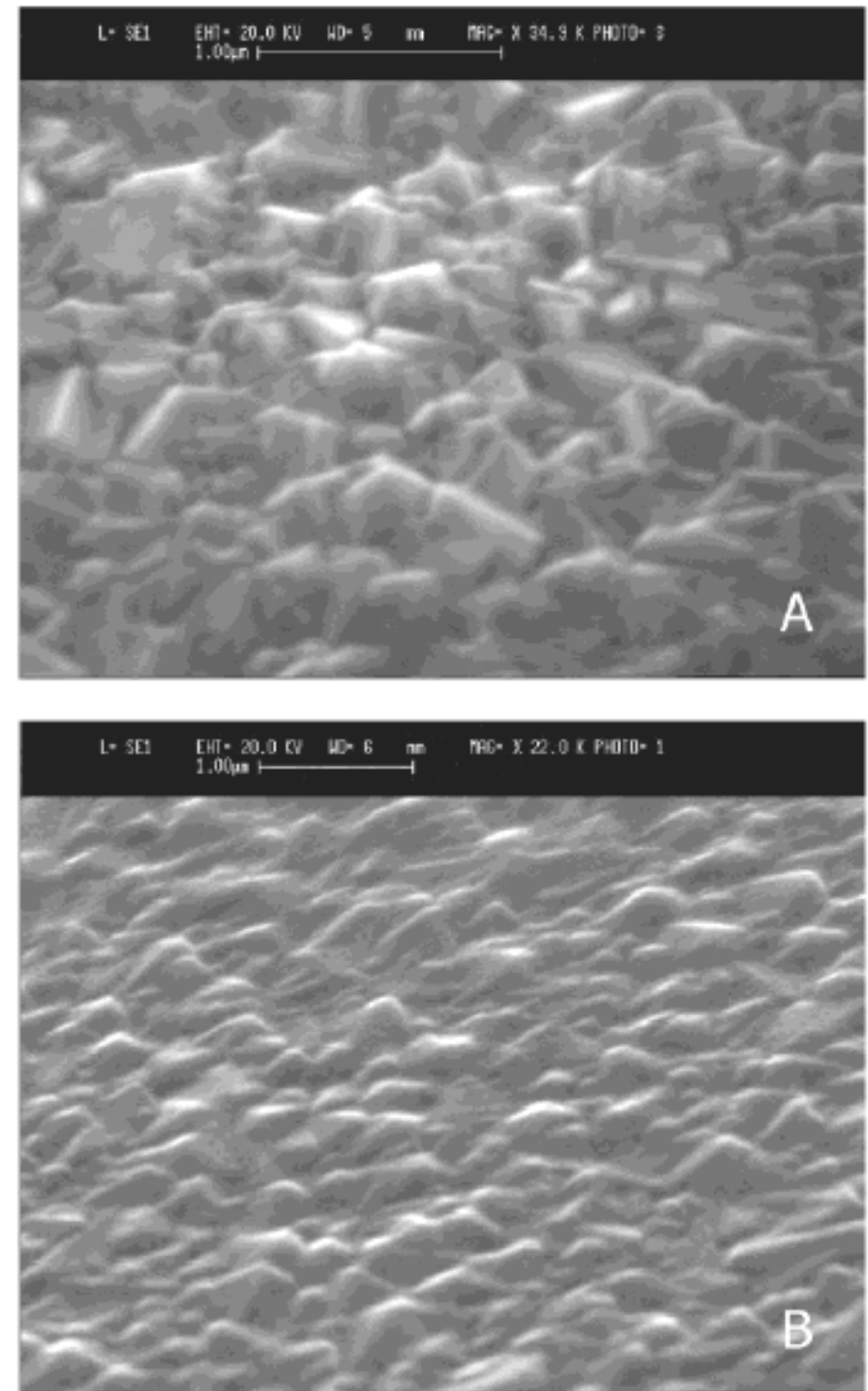
# Potenciálové okno na diamantových elektrodách



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

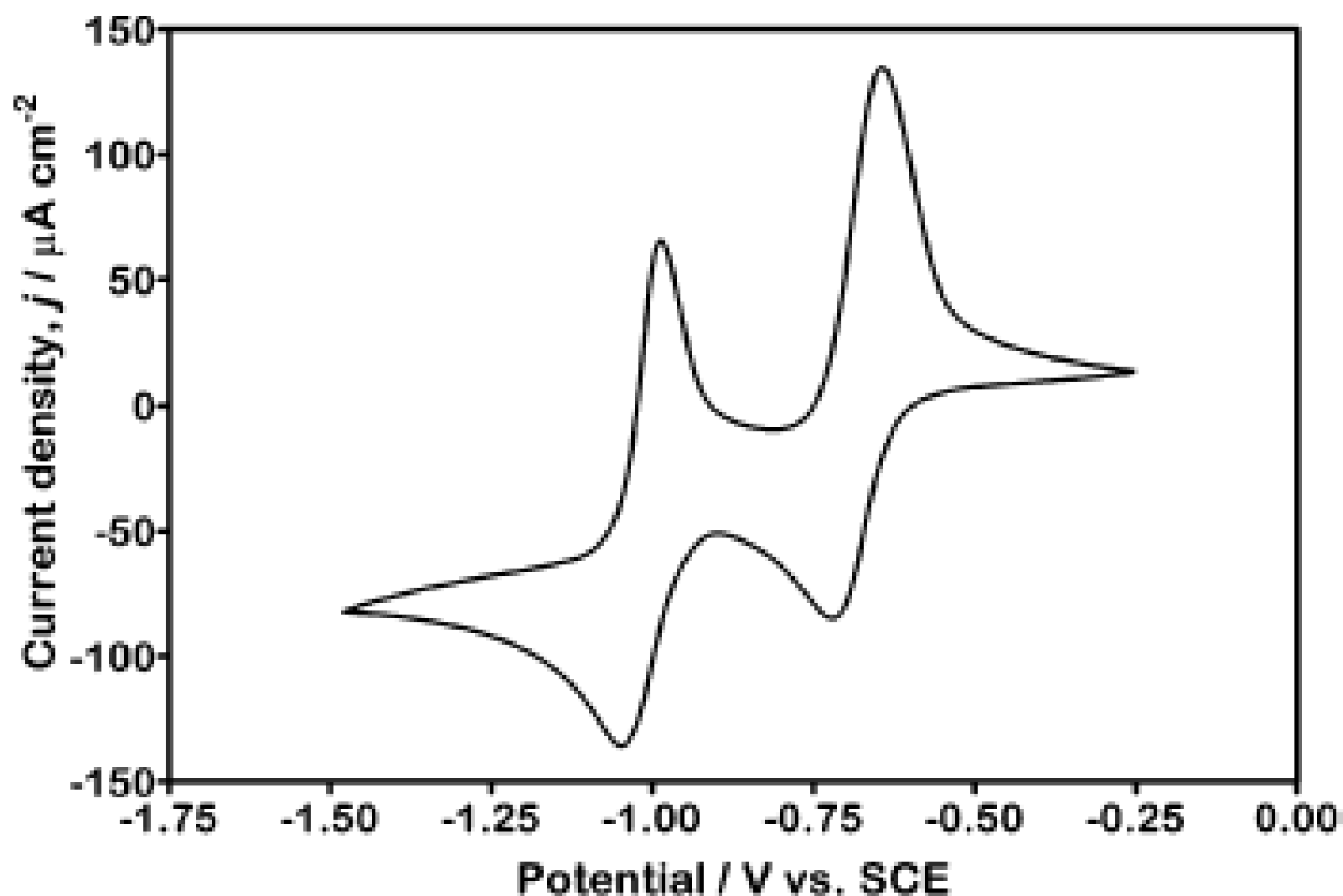
# Fluorovaná BDDFE

Vylučování vodíku  
evidentně probíhá  
cestou tvorby  
volných vodíkových  
radikálů



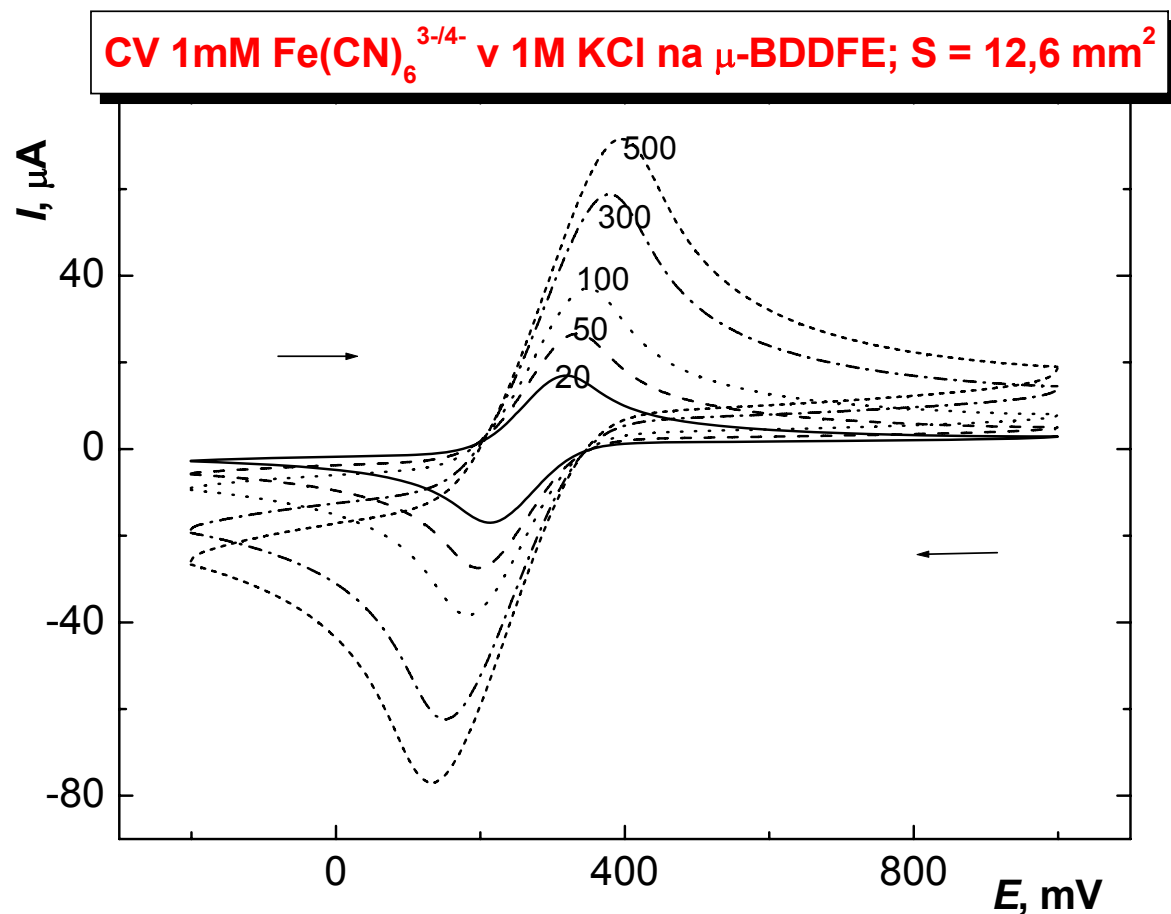
**Figure 1.** Scanning electron microscopy images of a pristine BDD sample (A) and a fluorinated one (B).

# Fluorovaná BDDFE

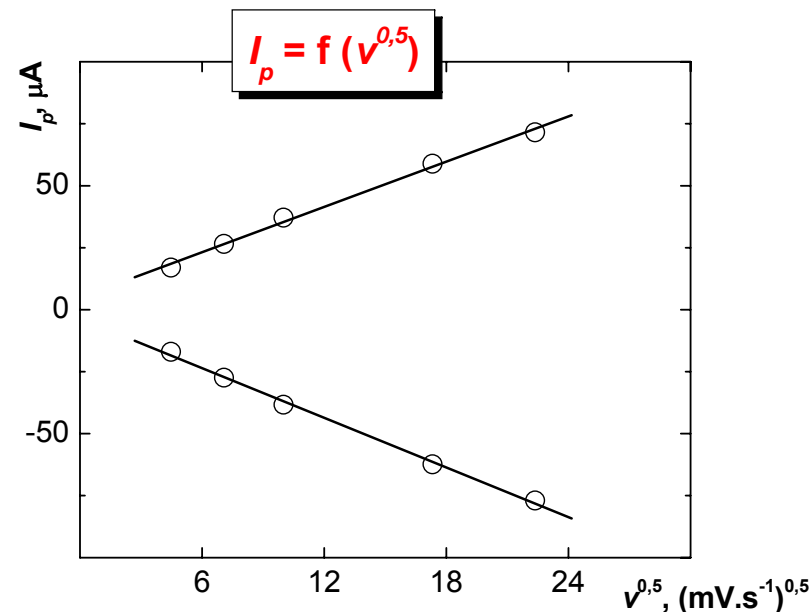


**Figure 5.** CV curve for 0.5 mM methyl viologen ( $\text{MV}^{2+}$ ) in 1 M NaCl, recorded at the fluorinated BDD electrode (room temperature). Scan rate:  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ .

# Testování elektrody redoxním systémem ferrokyanid/ferrikyanid



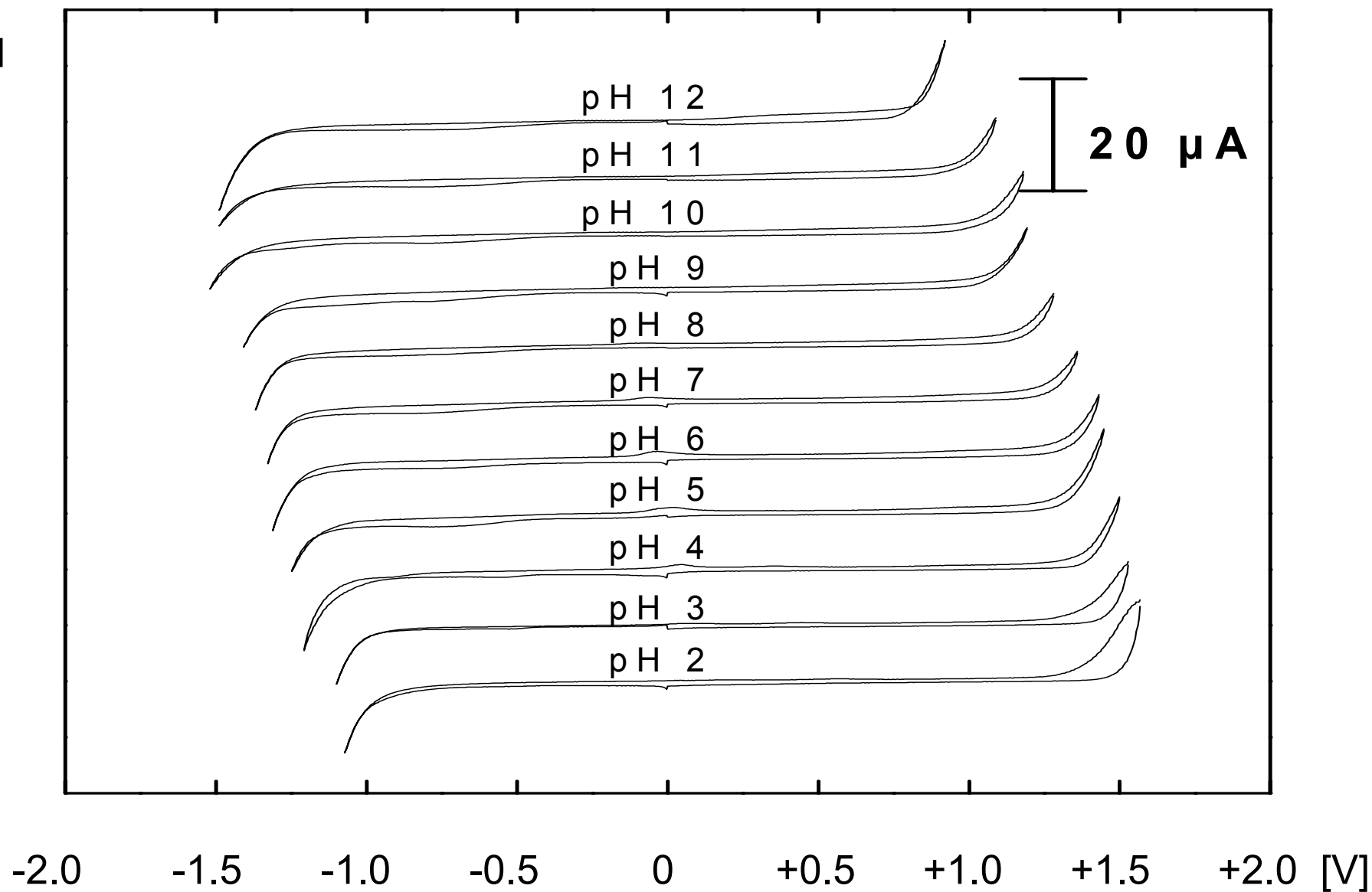
$v$ $\text{mV.s}^{-1}$	$\Delta E$ $\text{mV}$	$ I_{\text{red}}/I_{\text{ox}} $ -
20	106	1,00
50	143	1,04
100	164	1,03
300	226	1,06
500	264	1,08



# Potenciálové okno na BDDFE

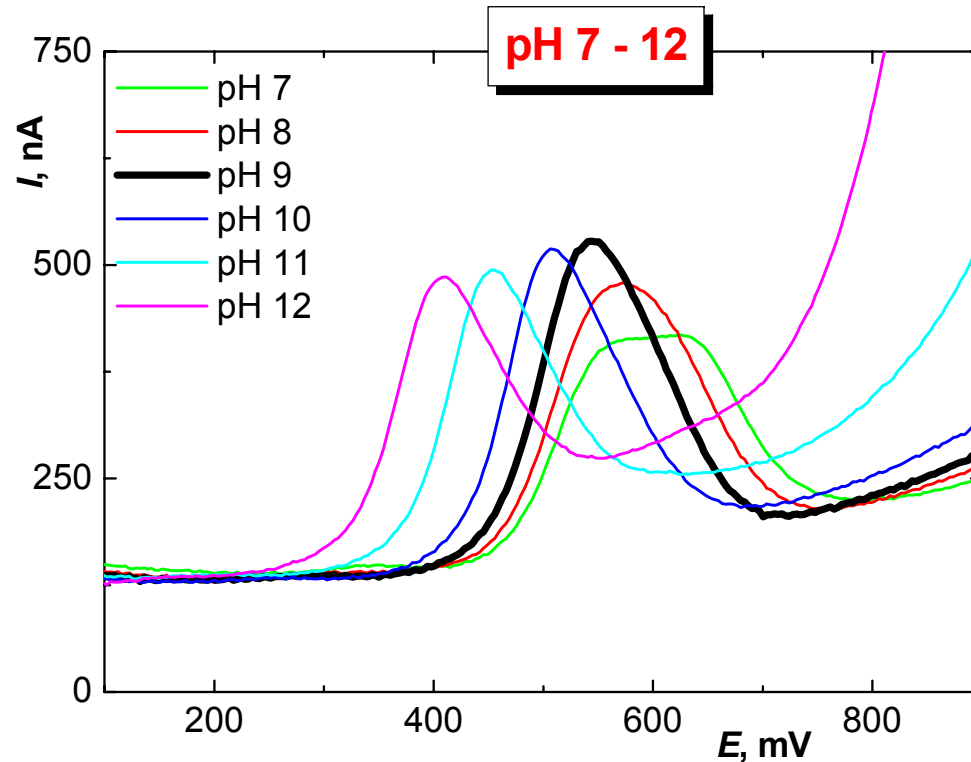
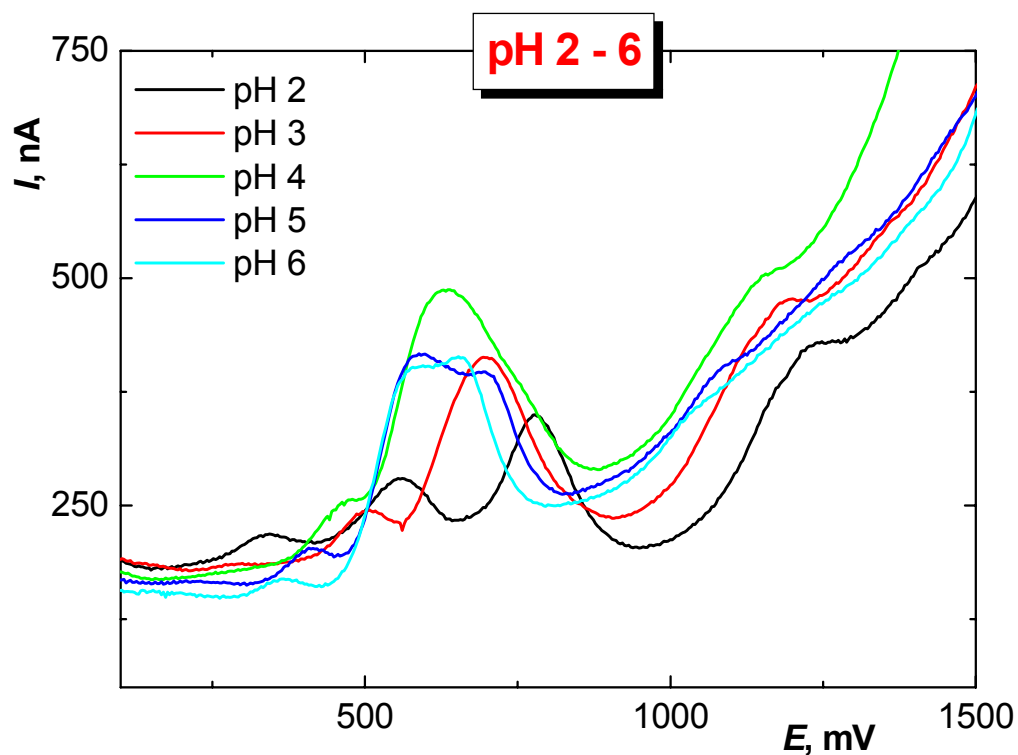
## BR pufr pH 2 - 12

Proud



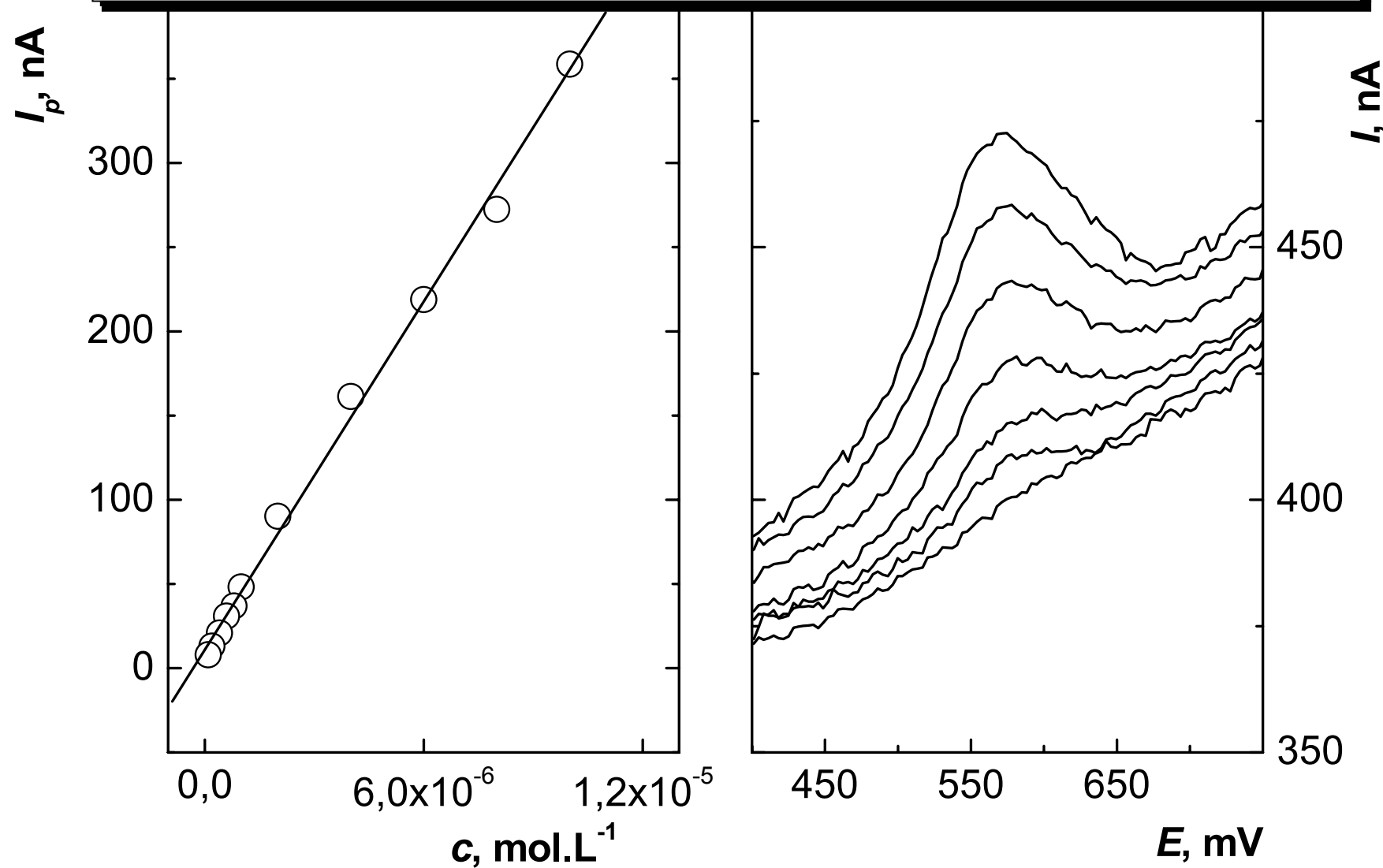
# Vliv pH na DP voltamogramy 4-AB

DPV 4-AB ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) v BR pufru;  $S = 12,6 \text{ mm}^2$

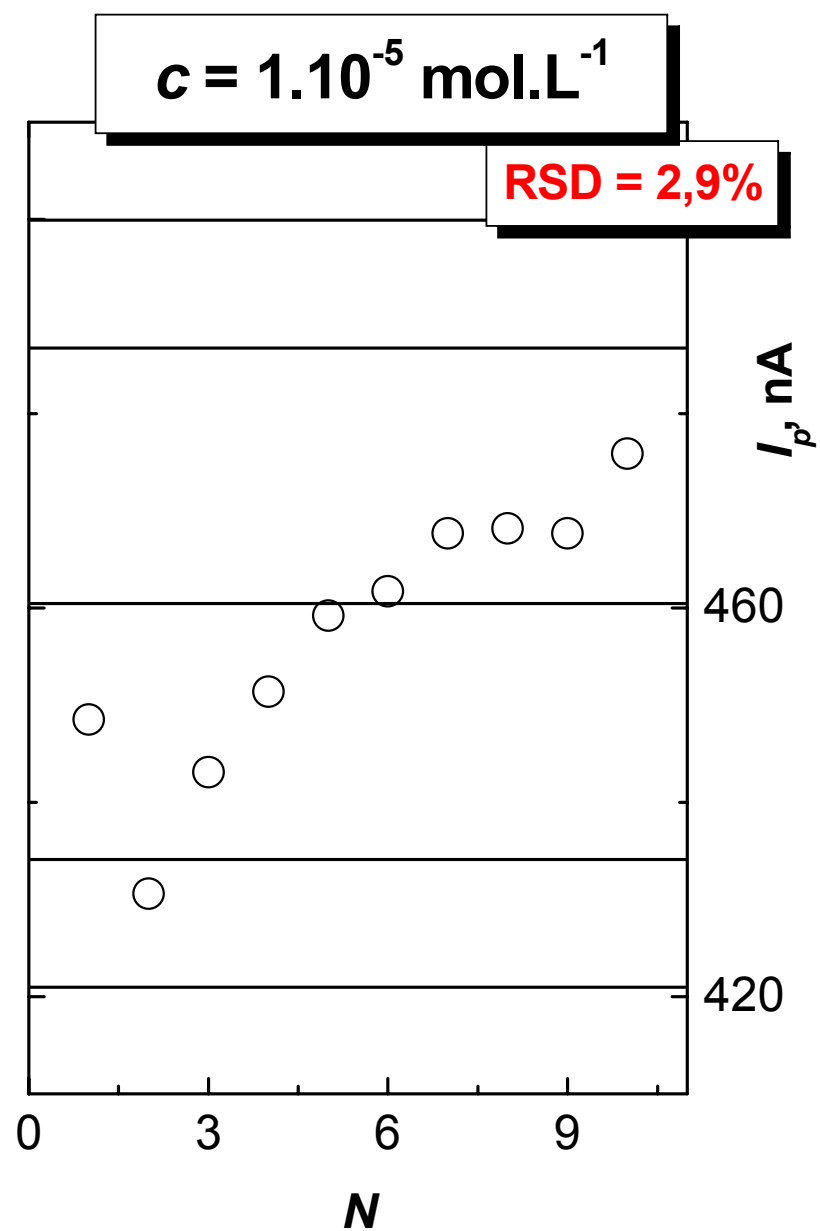
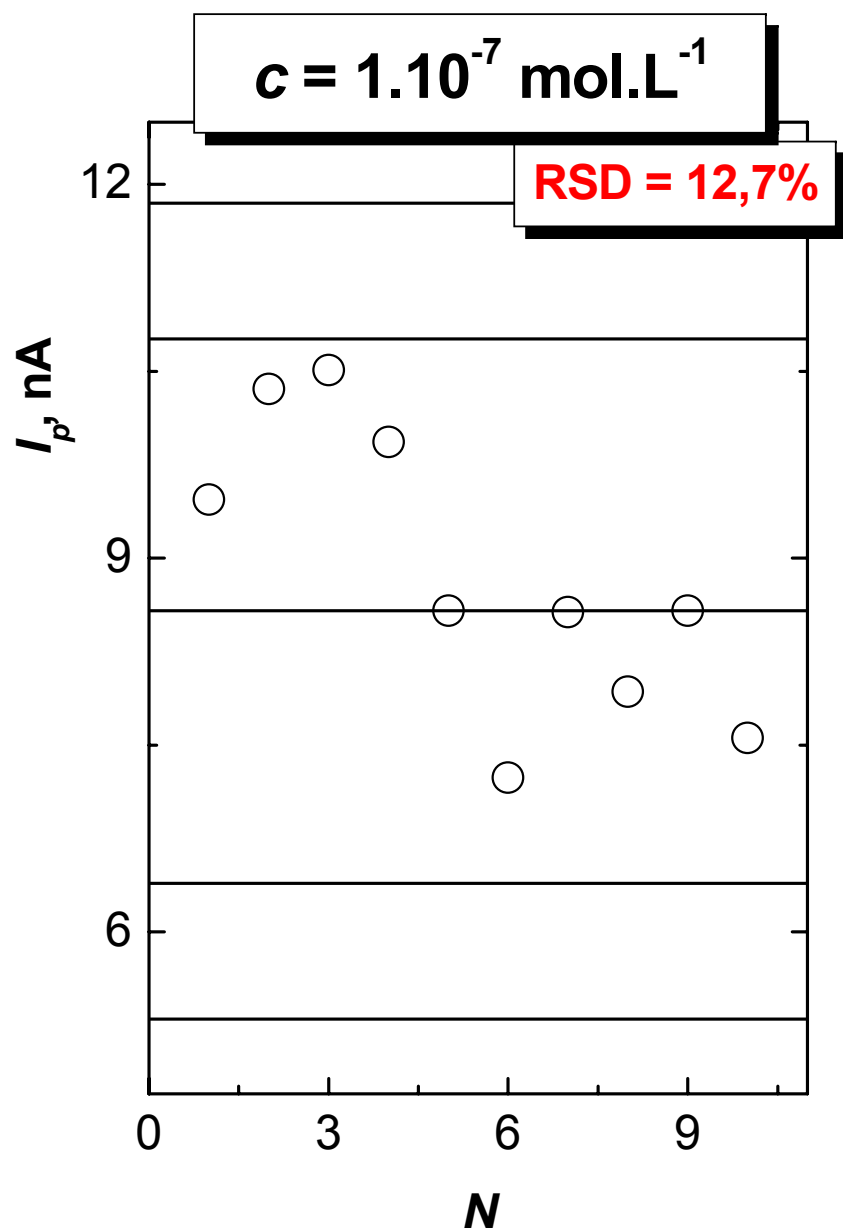


# Koncentrační závislost 4-AB

$I_p = f(c)$  pro koncentrační rozmezí  $1 \cdot 10^{-7}$  až  $1 \cdot 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>  
a voltamogramy v rozmezí  $1 \cdot 10^{-7}$  až  $1 \cdot 10^{-6}$



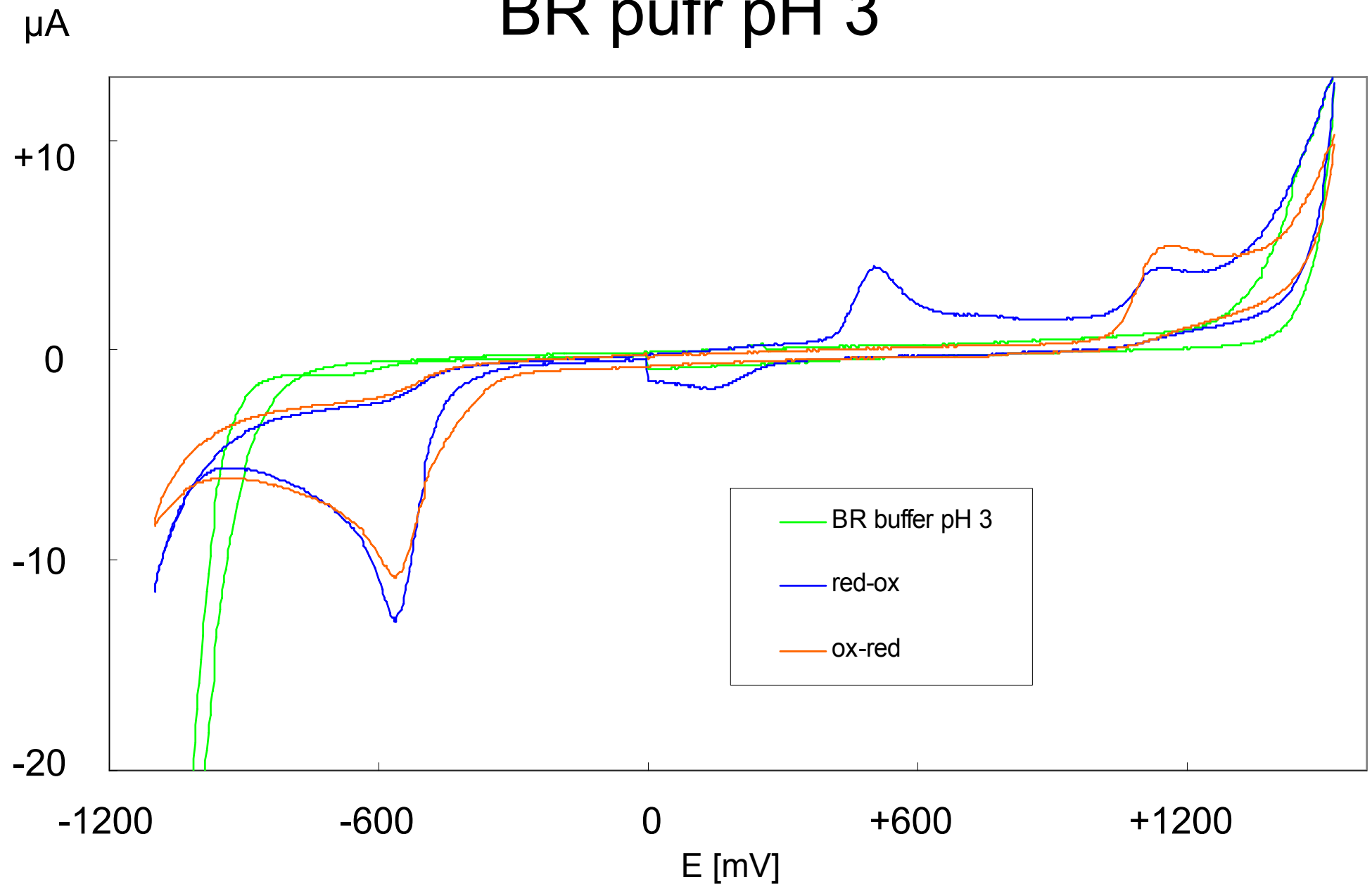
# Opakovatelnost měření 4-AB



V případě 4-AB bylo zjištěno, že  $\mu$ -BDDFE není třeba během měření speciálně ošetřovat a že k odstranění produktu elektrochemické reakce z povrchu elektrody stačí roztok krátce probublat

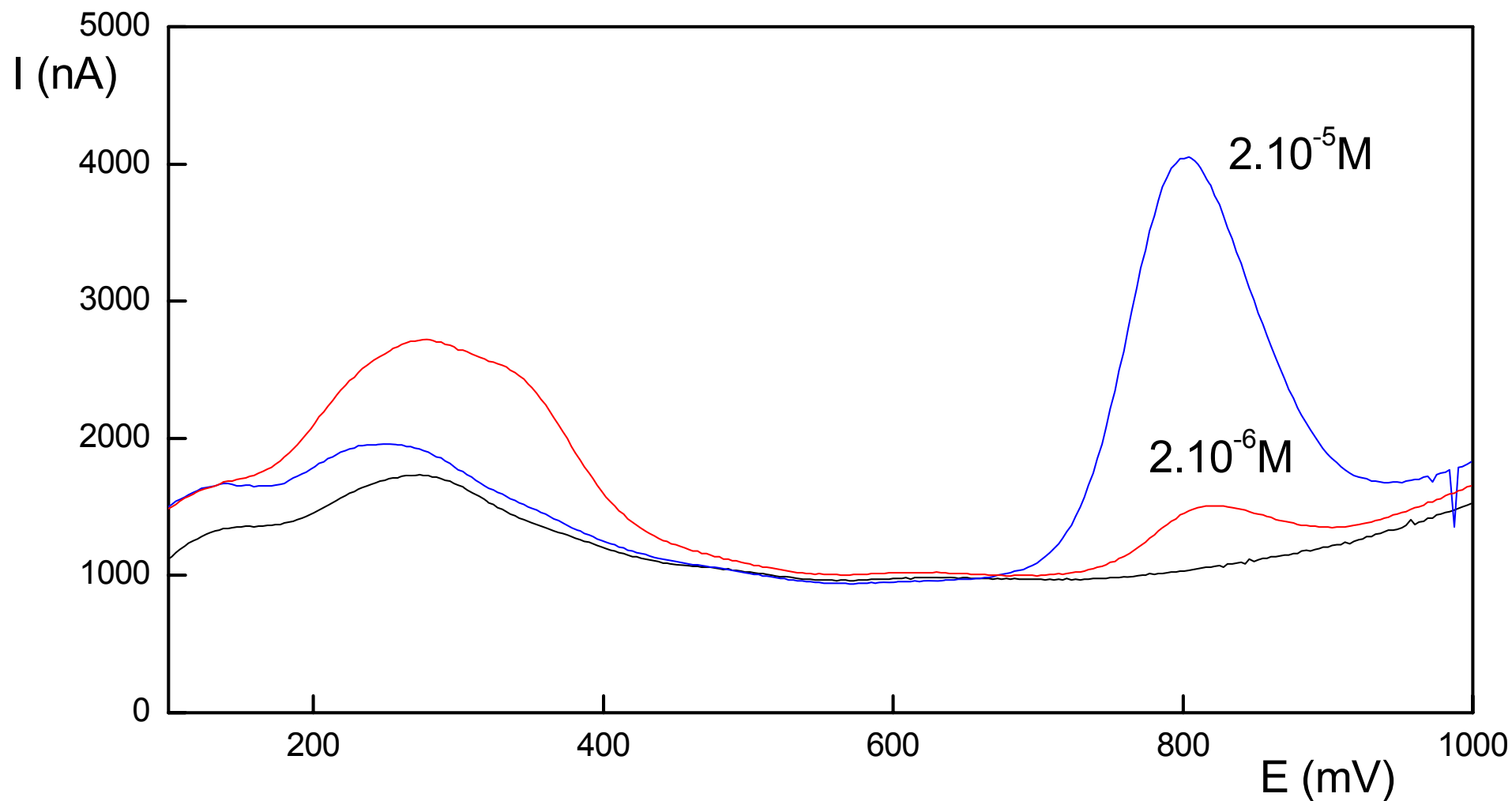
# CV 2-nitrofenol na BDDE

## BR pufr pH 3



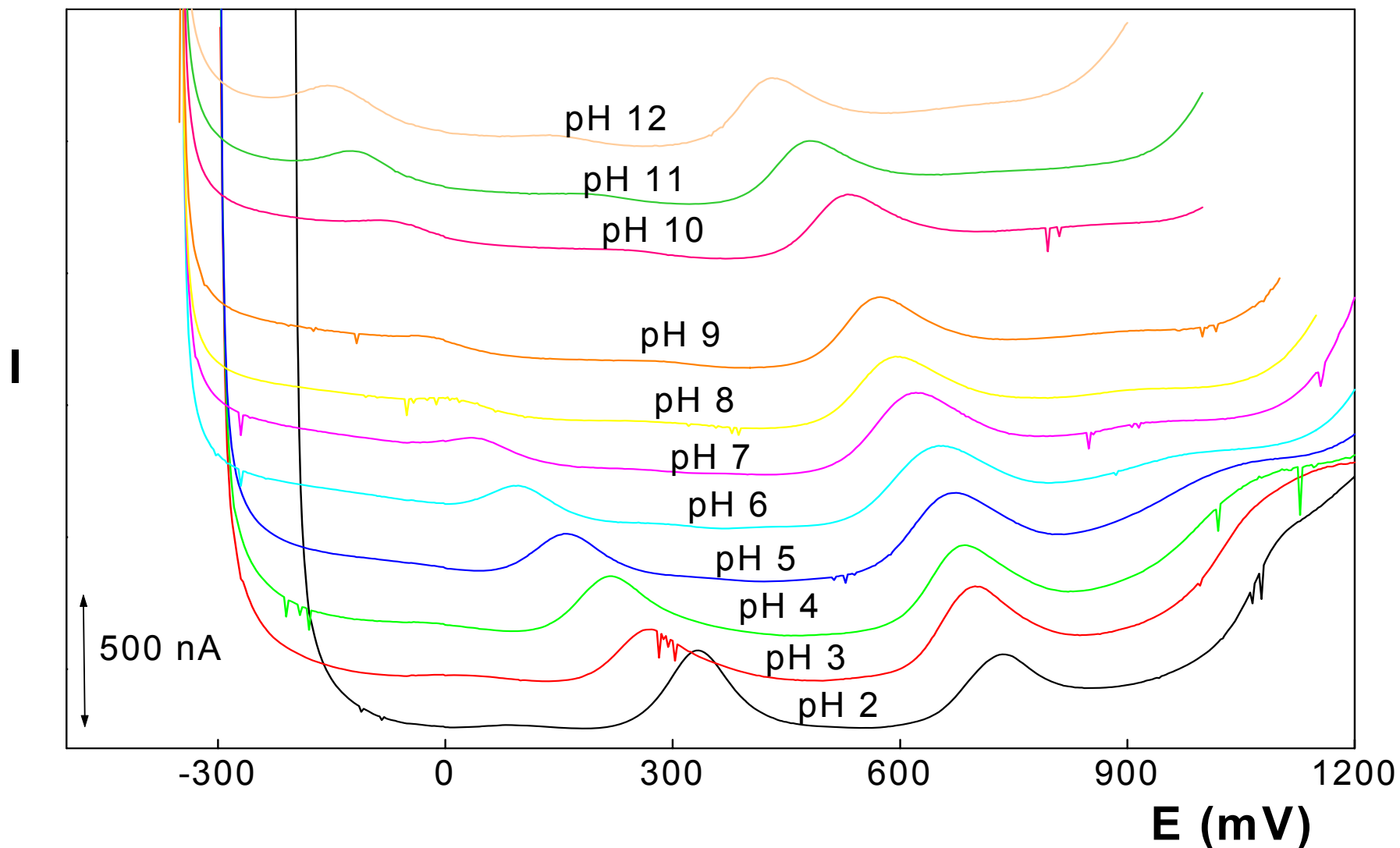
# DPV na BDDFE of 1- aminonaftalen

## BR pufir, pH 2, 2% MeOH



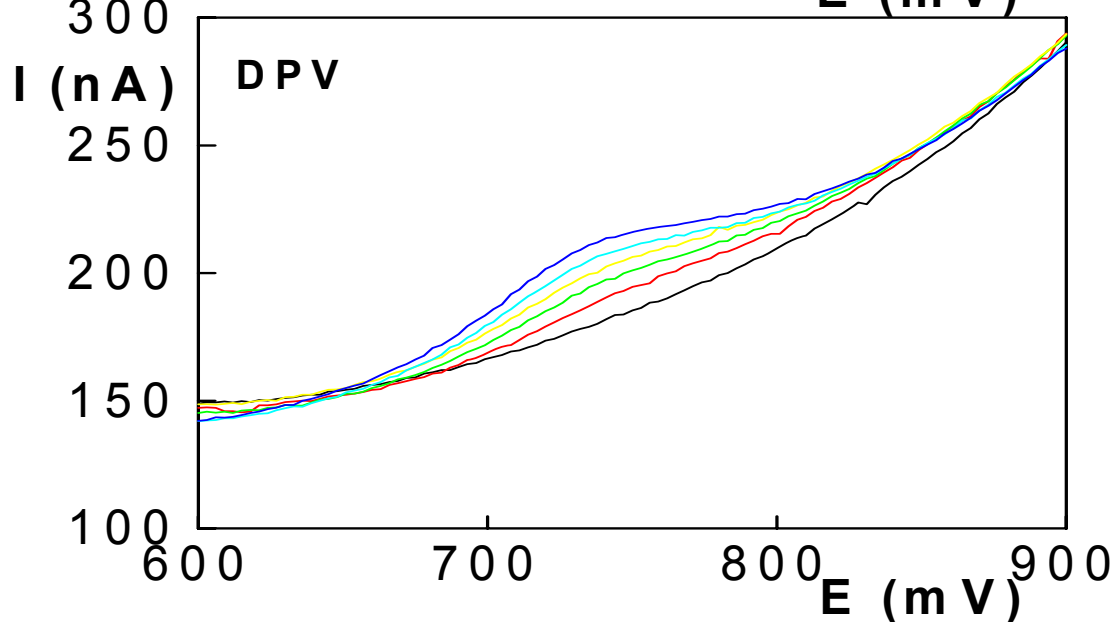
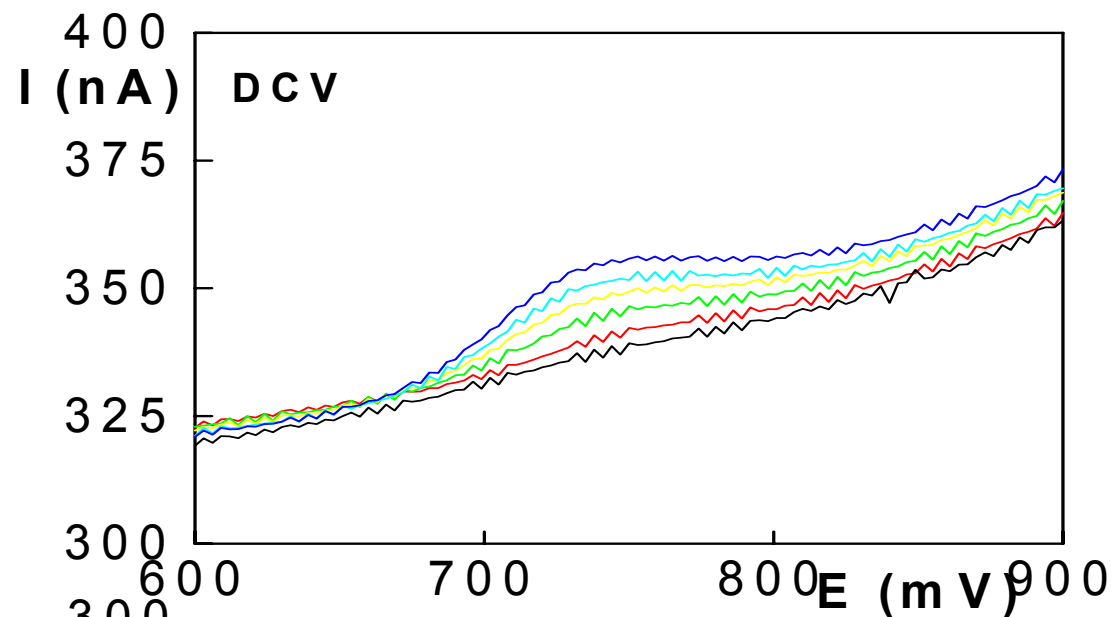
# Vliv pH na DP voltamogramy 3-aminofluoranthenu

ZE: MeOH-BR pufr (1:1),  $c(3\text{-AF}) 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$



# Stanovení 3-AminofluoranthenuF pomocí DCV a DPV na DFE

ZE: MeOH – BR pufr pH 4 (1:1)



# VSÁDKOVÉ USPOŘÁDÁNÍ

Aplikace	Technika	Poznámka
Stanovení stop kovů	Abrasivní rozpouštěcí voltametrie	Sleduje se elektrochemické rozpouštění mikročástic přenesených abrasí z analyzovaného materiálu na BDDFE
Selektivní detekce dopaminu v přítomnosti kyseliny askorbové	BDD mikrovláknové elektrody	Stabilní sensory vyžadující elektrodovou aktivaci
Stanovení fenolických látek	Detekce v průtokové cele	Sonoelektrochemie či laserová aktivace
Stanovení estrogenů s fenolickou skupinou	Amperometrický biosensor s kovalentně vázanou tyrosinázou	
Detekce cukrů a aminokyselin	HPLC-ED	BDDFE s implantovaným Ni a Cu
Oxidace cytochromu c	Voltametrie	Přímá elektrochemická oxidace na BDDFE

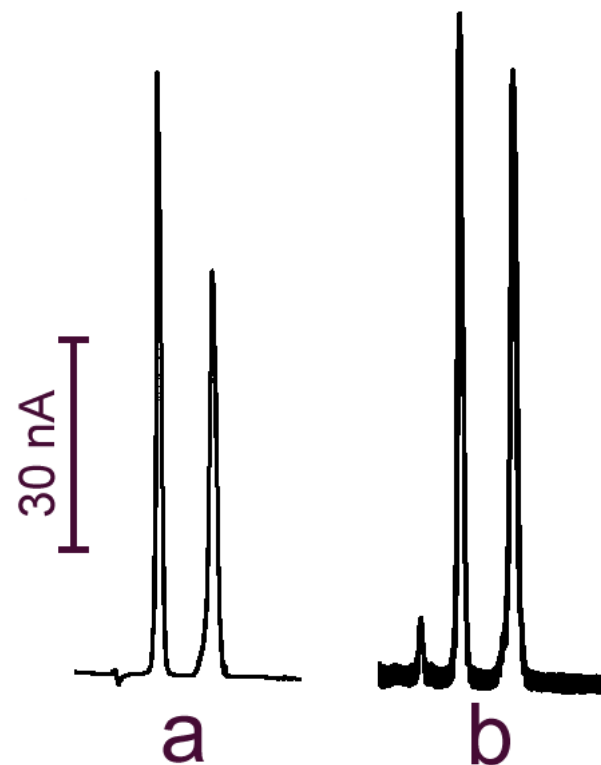
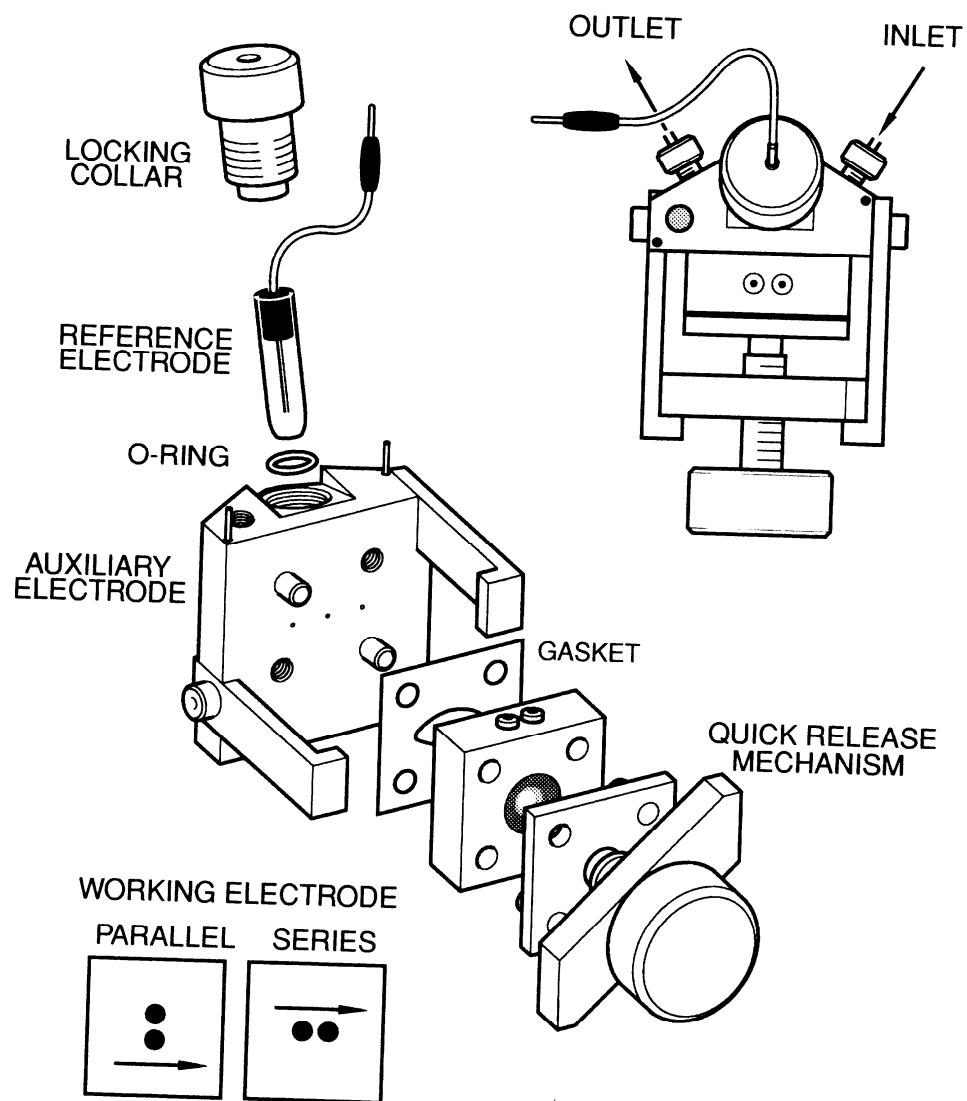
Aplikace	Technika	Poznámka
Aromatické aminy a polyaminy,	HPLC-ED	
Histamin a serotonin	HPLC-ED	
Katecholaminy	CZE-ED	
Dopamin, indol, aminochrom	Cyklická voltametrie	
Antidepresiva (impramin, desipramin, clomipramin, amitriptylin, nortriptylin, doxepin)	HPLC-ED	
Organické kyseliny (citronová, maleinová, močová, alanin, cystein)	Voltametrie	Anodizovaná BDDFE
Xanthin, theophyllin, kofein	Voltametrie	
N-methylkarbamátové pesticidy (carbaryl, carbofuran, bendiocarb, methyl-2-benzimidazolkarbamát)	HPLC-ED	
Homocystein, glutathion, cephalexin, merkaptoethansulfonová kyselina	HPLC-ED	
Cystein	Voltametrie	Přímá detekce či nepřímá detekce v přítomnosti ferrokyanidu
Sulfan	Voltametrie	Nepřímá detekce s ferrokyanidem

NADH, histamin, sulfadiazinová antibiotika, tetrachlormethan	FIA-ED	Makro a mikro BDDFE
Dusitany a oxidy dusíku	FIA-ED	Anodická odezva
Sulfonamidy a sulfadiazinová léčiva (sulfadiazin, sulfamerazin, sulfamethazin)	HPLC-ED	
t-RNA, jedno a dvoupramenná DNA	Voltametrie	
Au	Anodická rozpouštěcí voltametrie	Sonovoltametrie
Pb, Ag	Rozpouštěcí voltametrie	Katodická a anodická depozice
Hg	Anodická rozpouštěcí voltametrie	
Mn	Katodická rozpouštěcí voltametrie	Stanovení v čaji
Hydrazin a další genotoxické látky, 4-nitrofenol, dusitany	Voltametrie	Pole BDDF mikroelektrod

# 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.

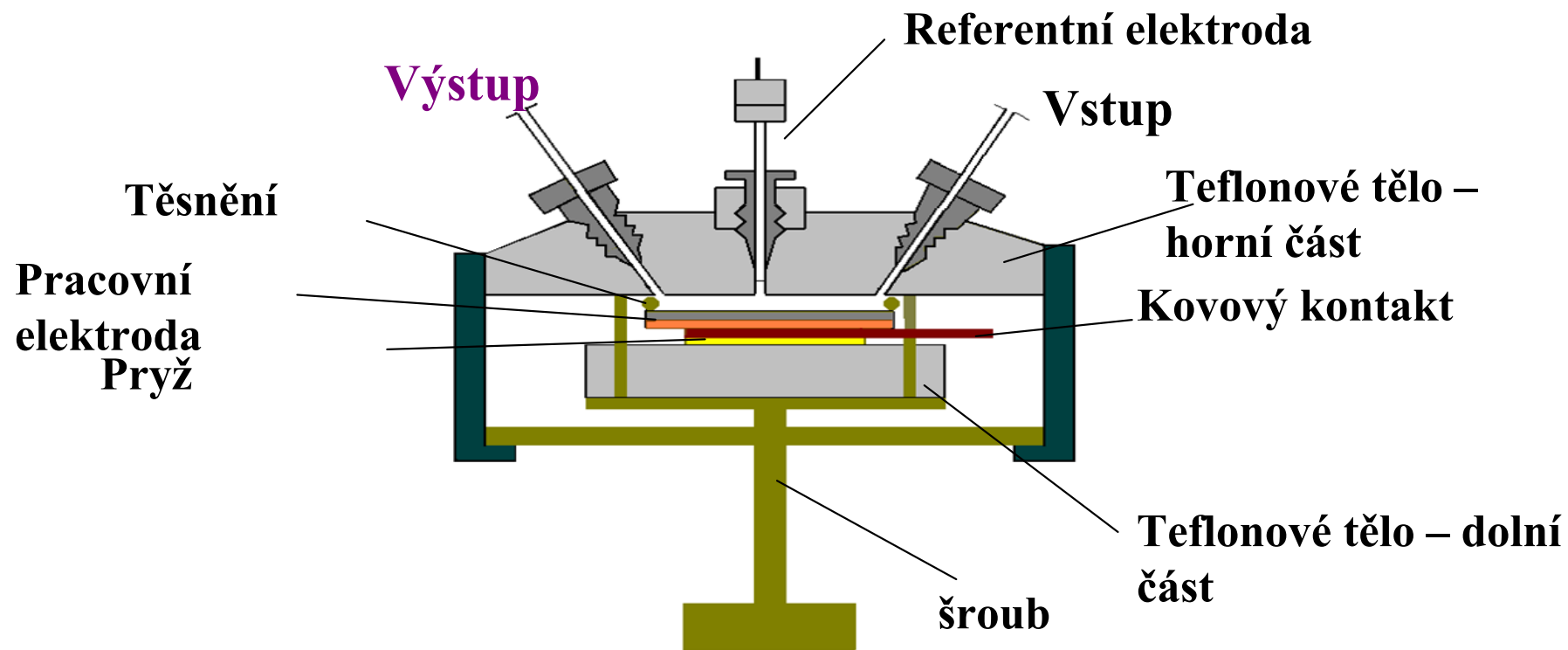
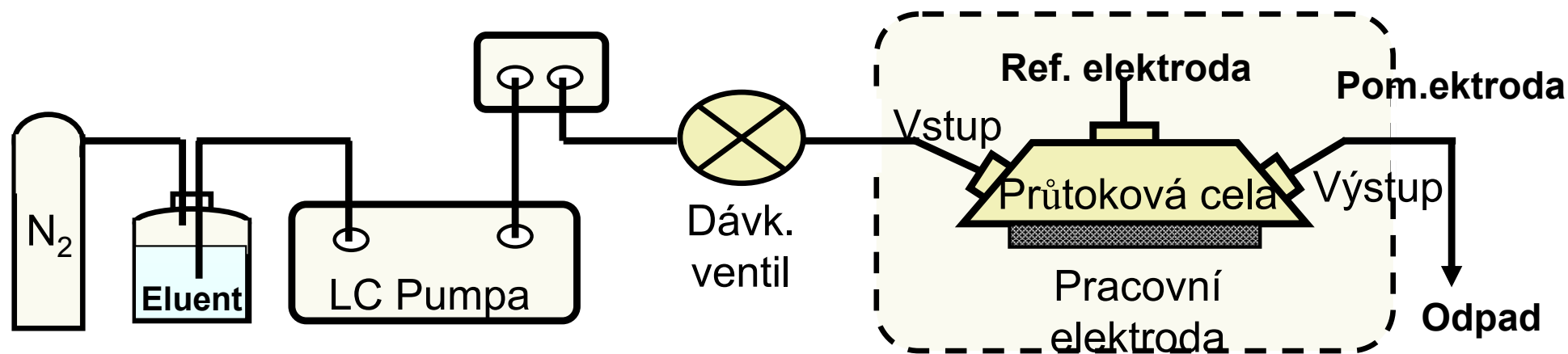
# HPLC-ED TL cela



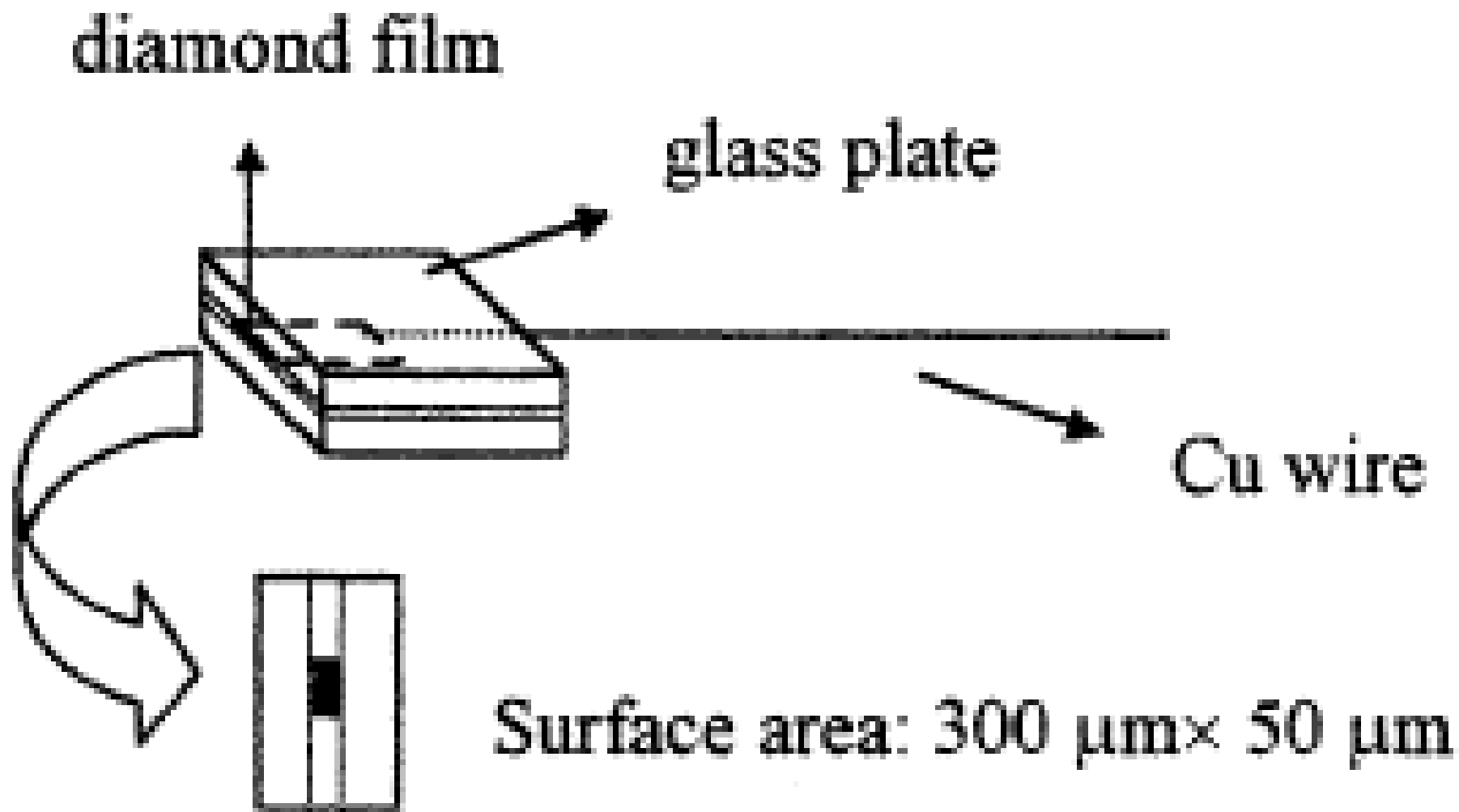
1-AN a 1-AB ( $5 \cdot 10^{-6}$  M)  
na DFE(a) a GCE(b)

# FIA – ED

# TLE/BDD



# 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:

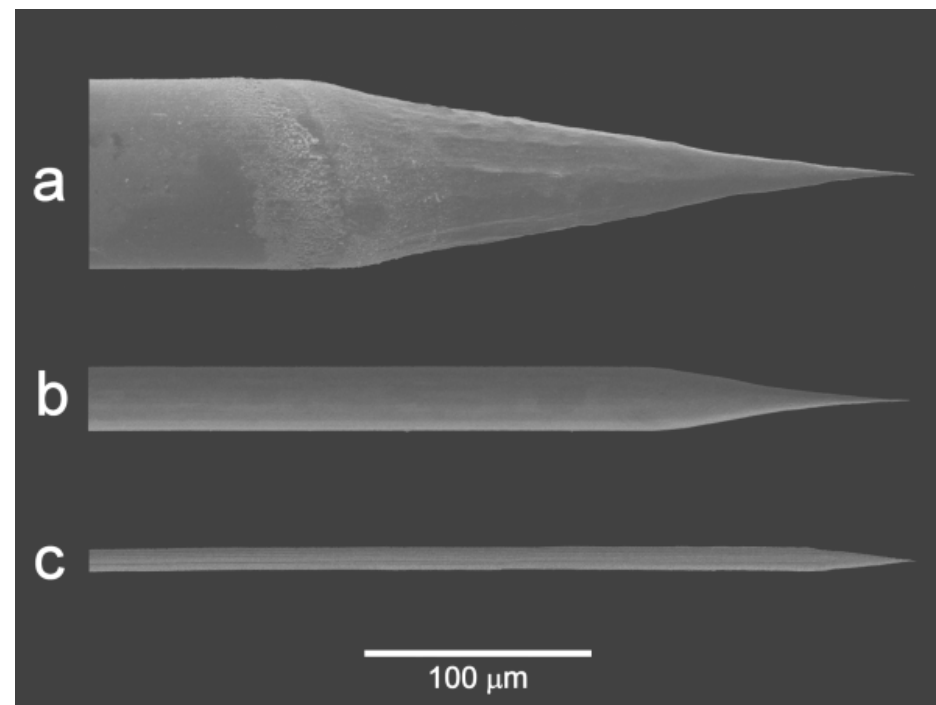
Sonikace v acetonu 5 min.,  
pak v suspenzi diamantového  
prášku (5 nm částice) 30 min

## Chemická depozice par

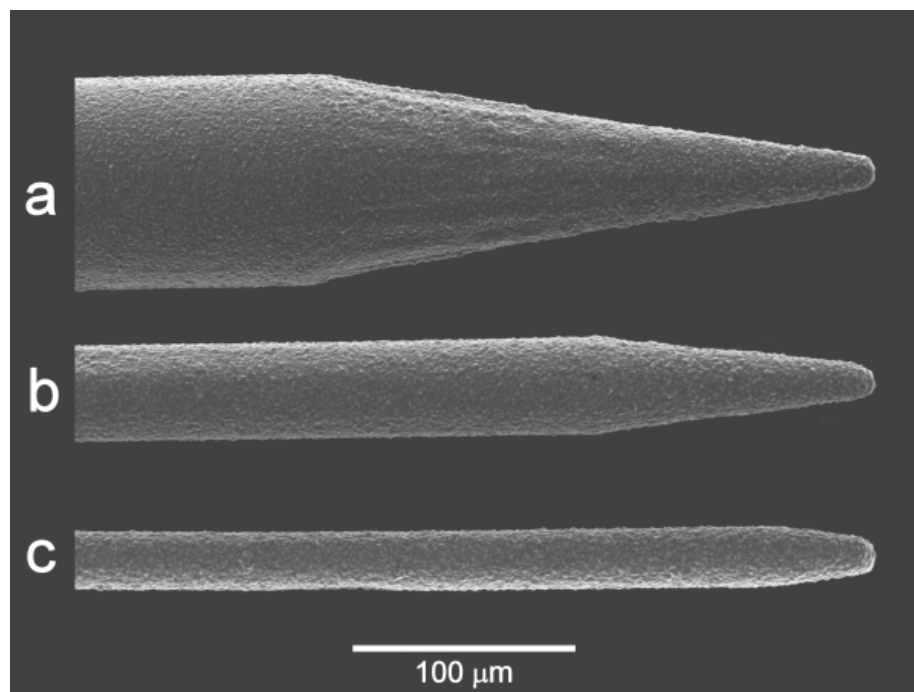
z plazmy - směs  $\text{CH}_4/\text{H}_2$

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

## Kontrola pokrytí - CVA

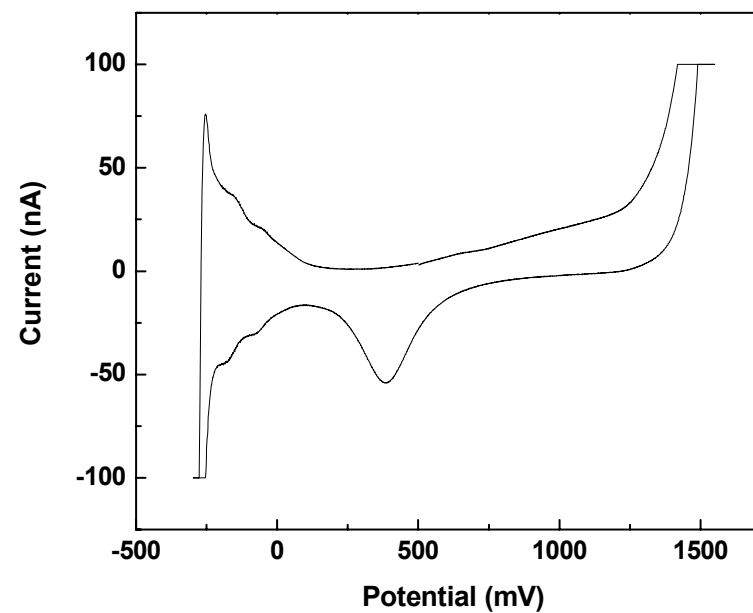
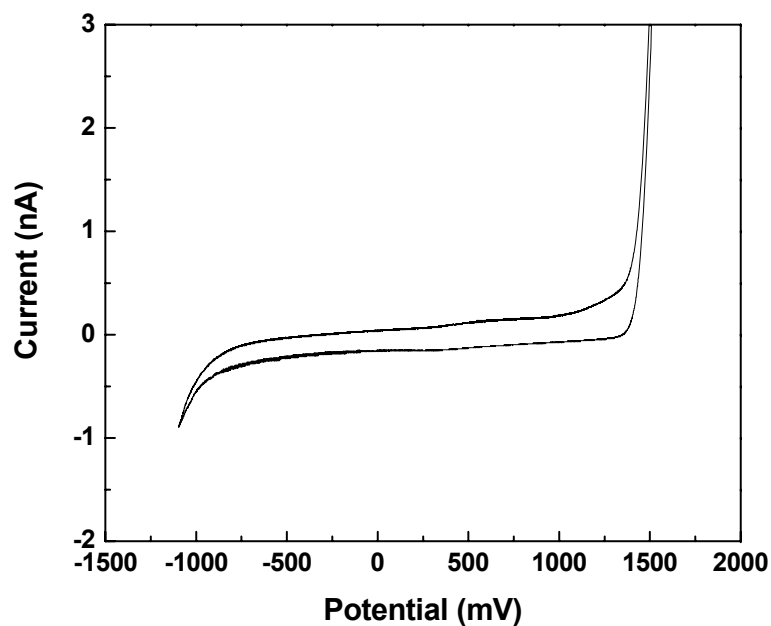


Platinové drátky s leptáním připraveným hrotem o průměru (a) 76  $\mu\text{m}$ , (b) 25  $\mu\text{m}$ , (c) 10  $\mu\text{m}$  a pokryté BDD filmem. Zvětšeno 300 $\times$ .



# Charakterizace diamantových mikroelektrod

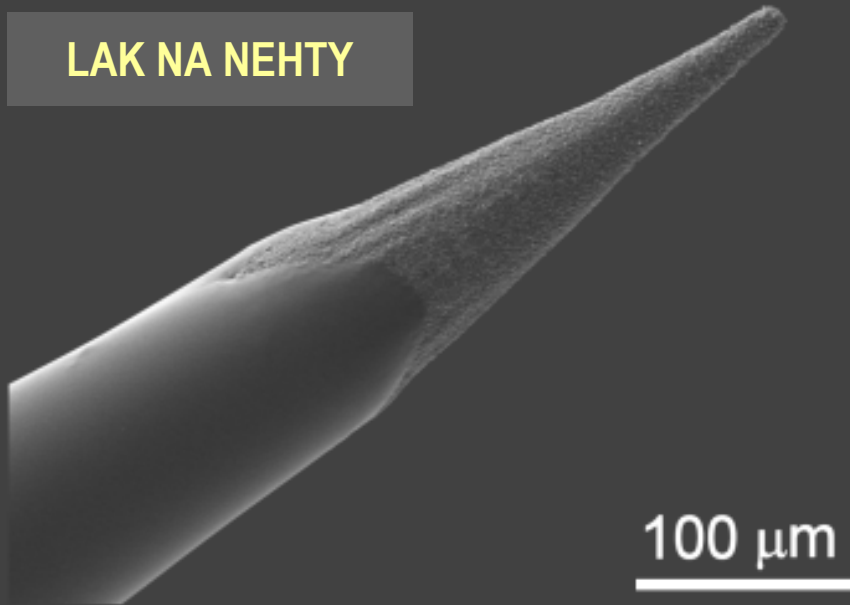
## CYKlickÁ VOLTAMETRIE – POSOUZENÍ KVALITY POKRYTÍ



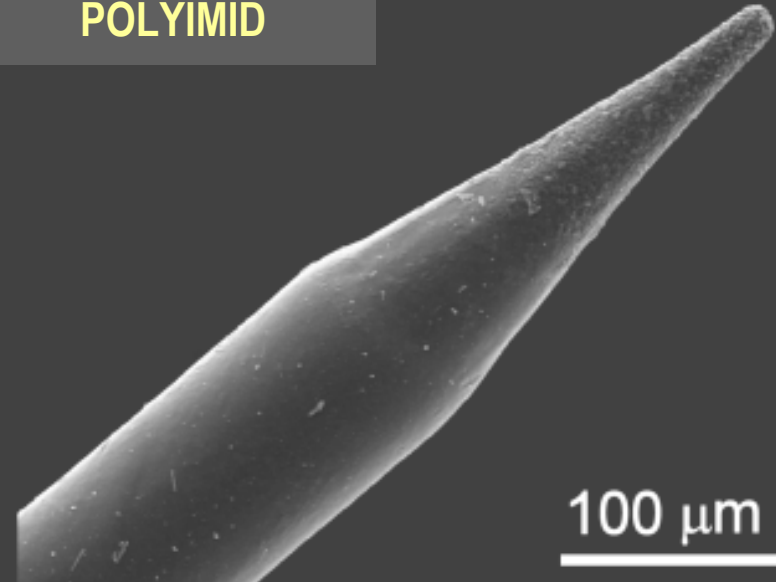
**Cyklické voltamogramy** měřené v 0,1 M  $\text{HClO}_4$  při 0,1 V/s.

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

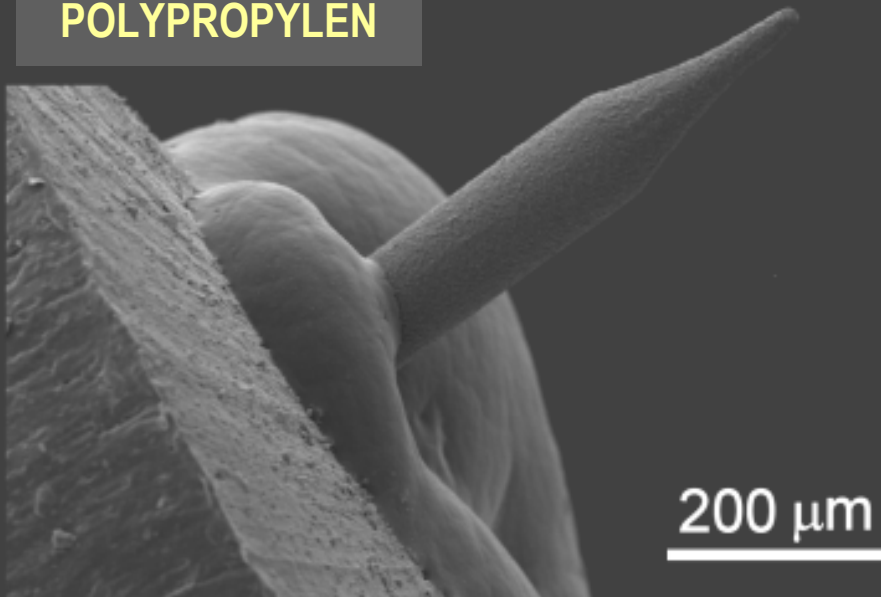
LAK NA NEHTY



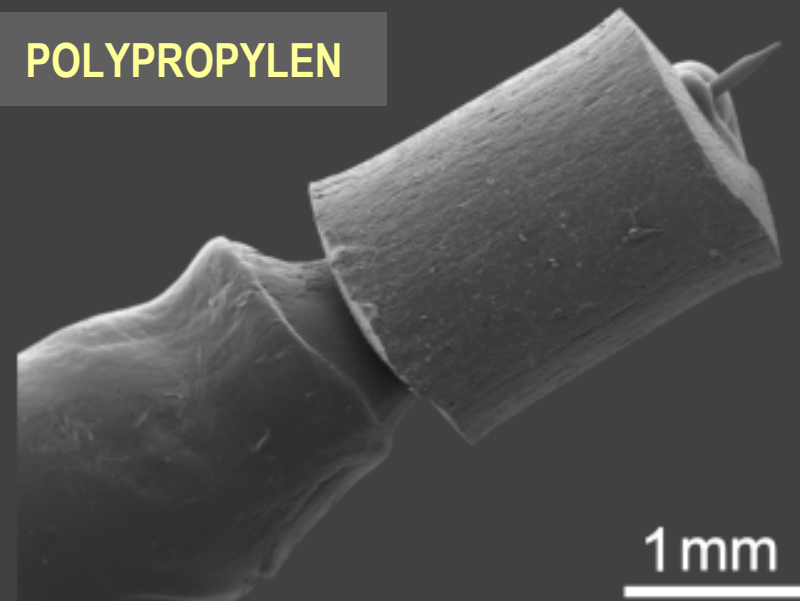
POLYIMID



POLYPROPYLEN

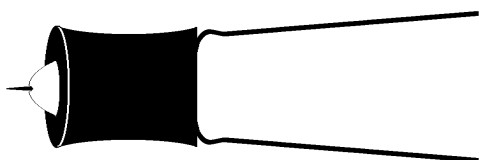


POLYPROPYLEN

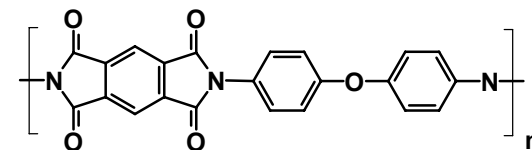


# Zmenšení plochy elektrody

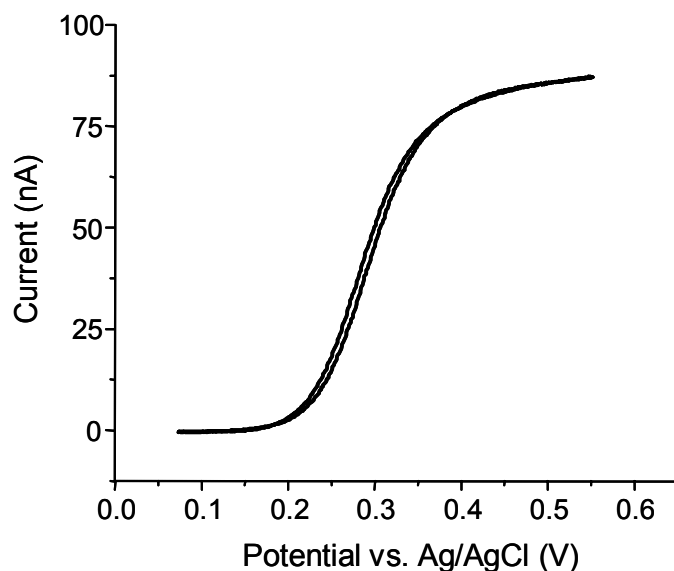
ZATAVENÍ DO POLYPROPYLENU



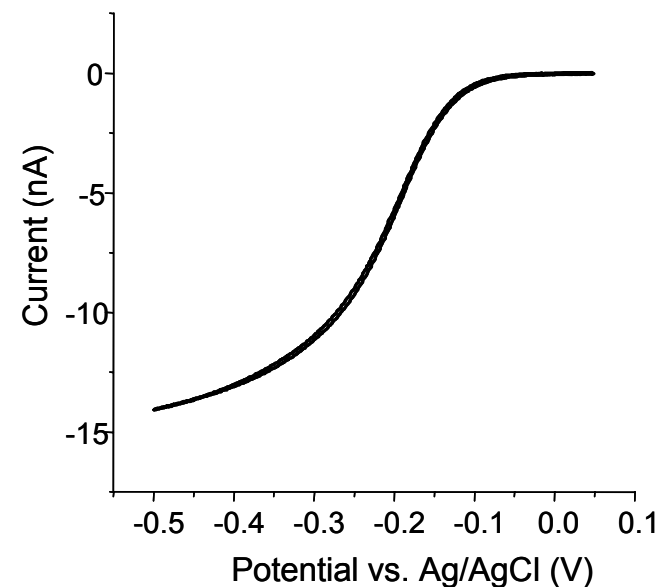
POKRYTÍ LAKEM NA NEHTY



POKRYTÍ POLYIMIDEM

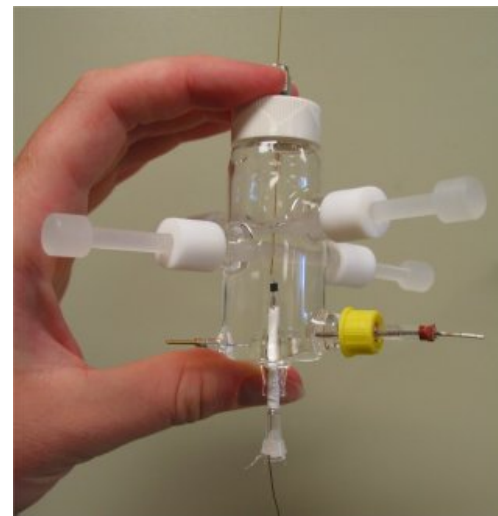
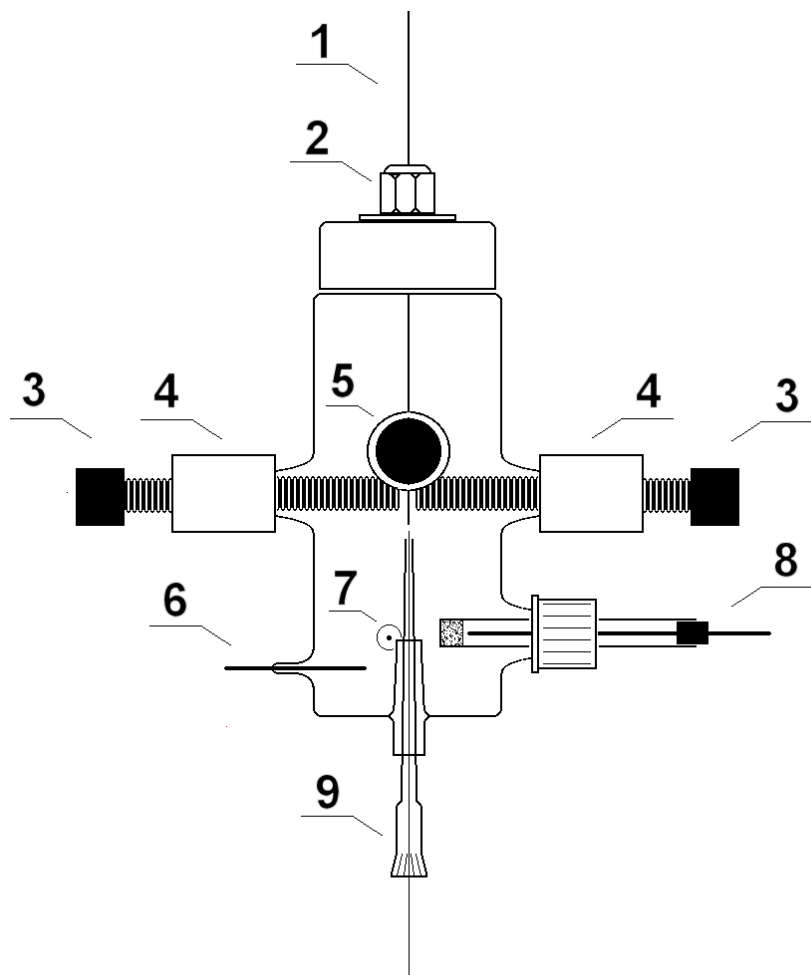


**Cyklický voltamogram** 1mM  $K_4[Fe(CN)_6]$  v 1M KCl při 10 mV/s. 75  $\mu$ m elektroda pokrytá polypropylenem / lakem na nehty.



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

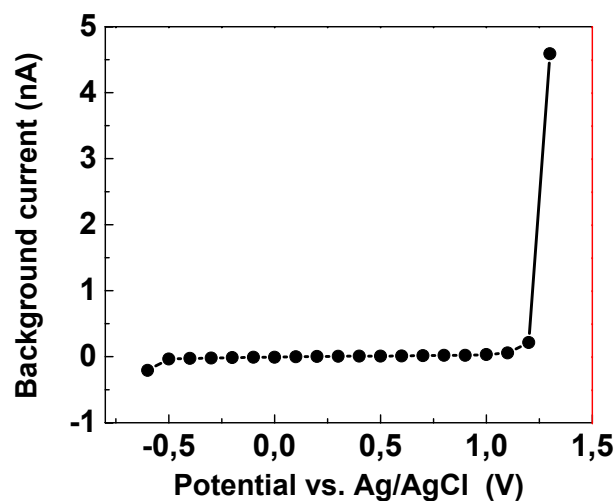
# Detekční cela pro BBDF mikroelektrody



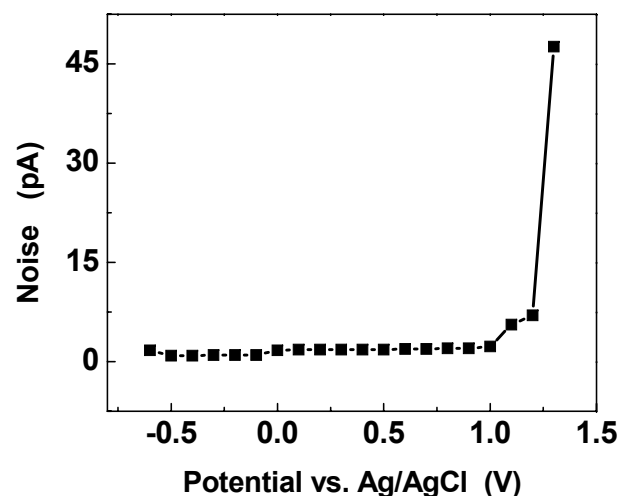
- 1) Konec separační kapiláry
- 2) Chromatografické šroubení
- 3) Kel-F šrouby pro přesné nastavení mikroeletrody proti kapiláře v x pozici
- 4) Teflonové jádro
- 5) Kel-F šrouby pro přesné nastavení mikroeletrody proti kapiláře v y pozici
- 6) Platinový drát pro připojení vysokého napětí
- 7) Platinový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

# Charakterizace systému CZE s diamantovou mikroelektrodou

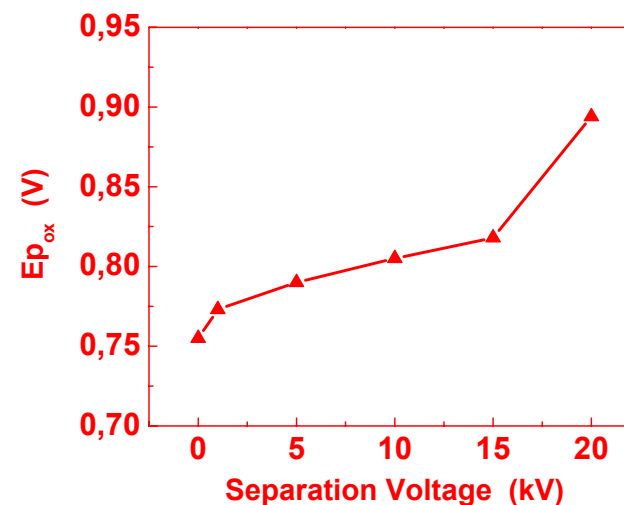
ZBYTKOVÝ PROUD



ŠUM



VAZBA S VYS. NAPĚTÍM – “DECOUPLING”



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

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

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

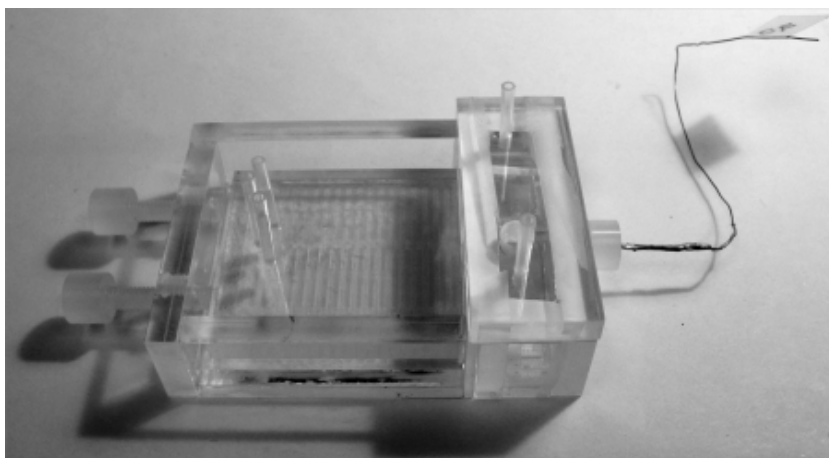
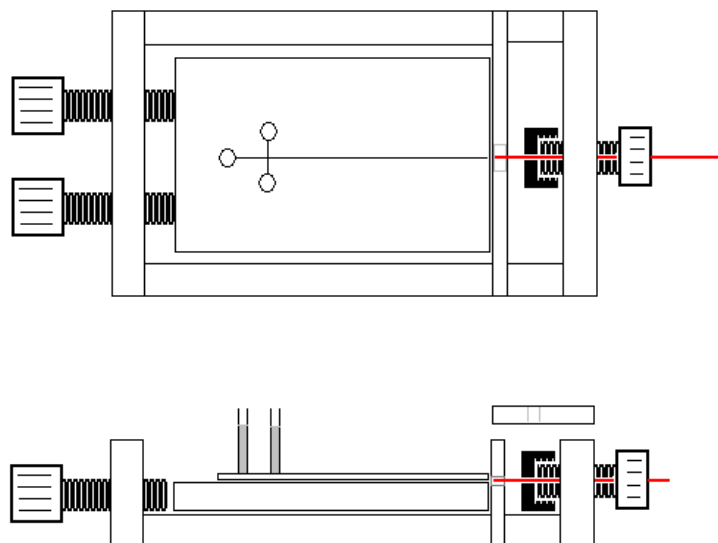
50 cm kapilára, 75  $\mu$ m I.D.,  $E_{p_{ox}}$  katecholu (0.1 mM roztok v 10 mM fosfátovém pufru pH 6) byly měřeny v CZE detekční cele.

## CZE, parametry kalibrační křivky

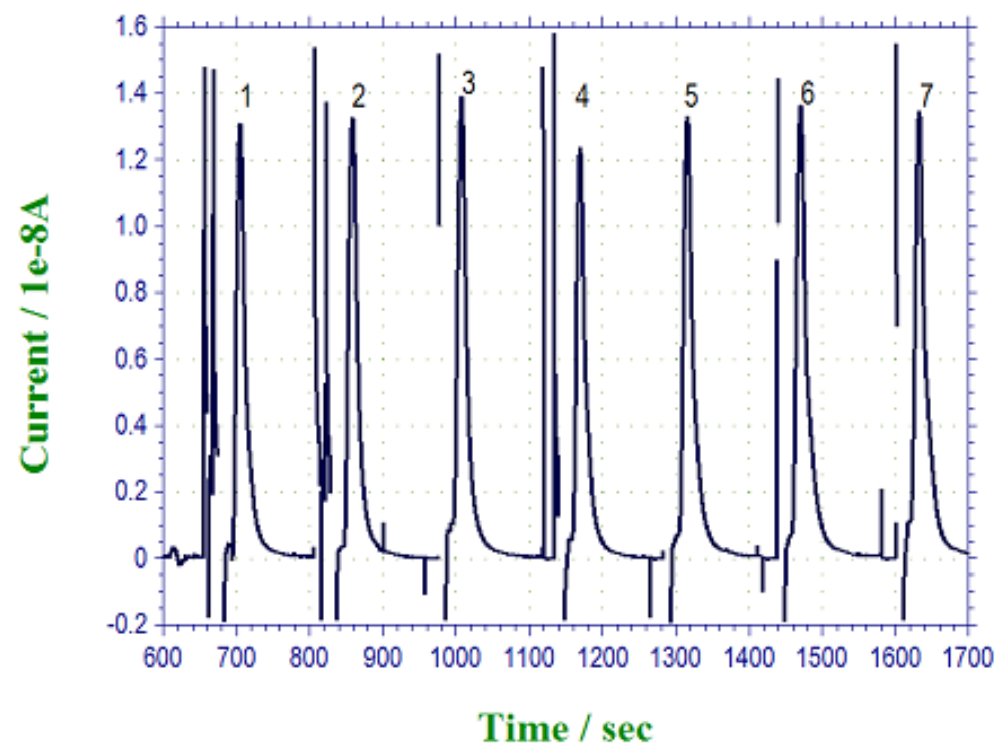
Parametr	dopamin	katechol
opakovatelnost výšky píku [%]	3.0	4.0
opakovatelnost plochy píku [%]	2.6	4.1
šířka píku $w_{h/2}$ [s]	$3.6 \pm 0.2$	$3.7 \pm 0.2$
lineární dyn. rozsah [mol/L]	$8 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-4}$
citlivost (směrnice) [mA.L.mol <sup>-1</sup> ]	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

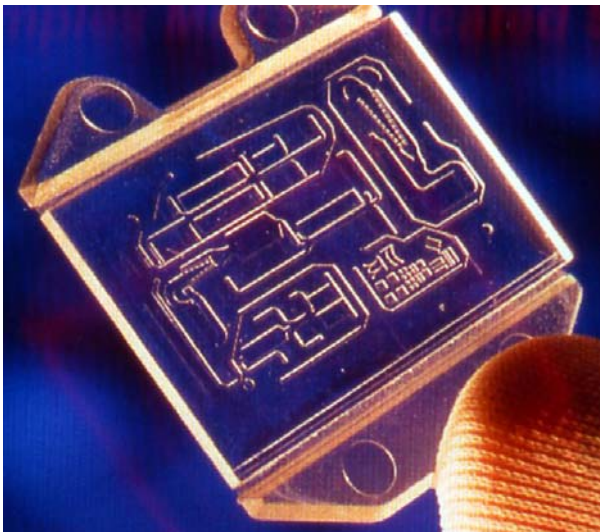
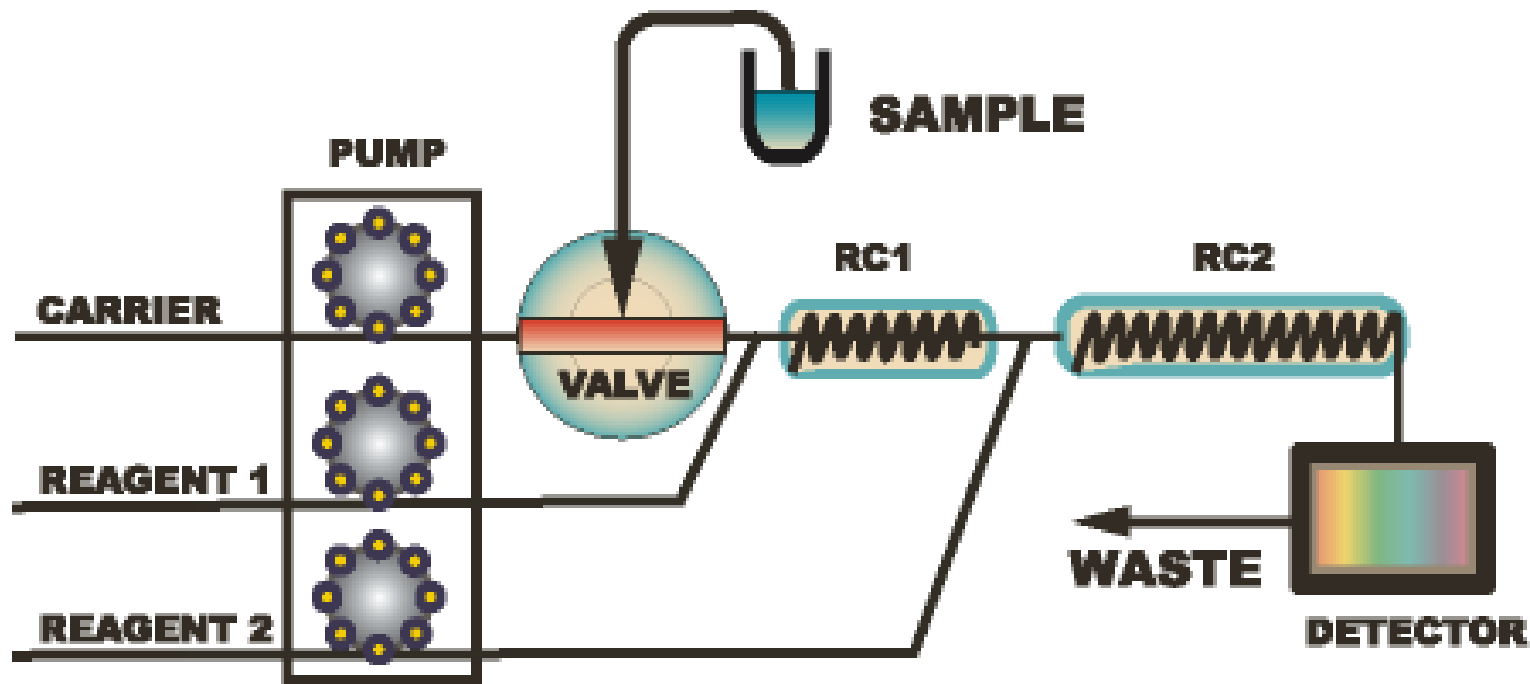


## 2-NP



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

# FIA ED kombinace s ED na BDD

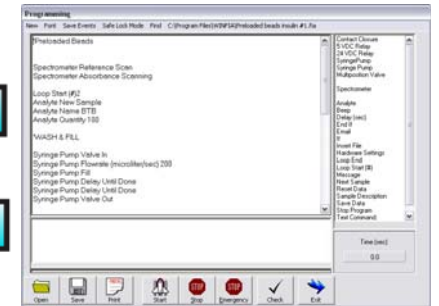
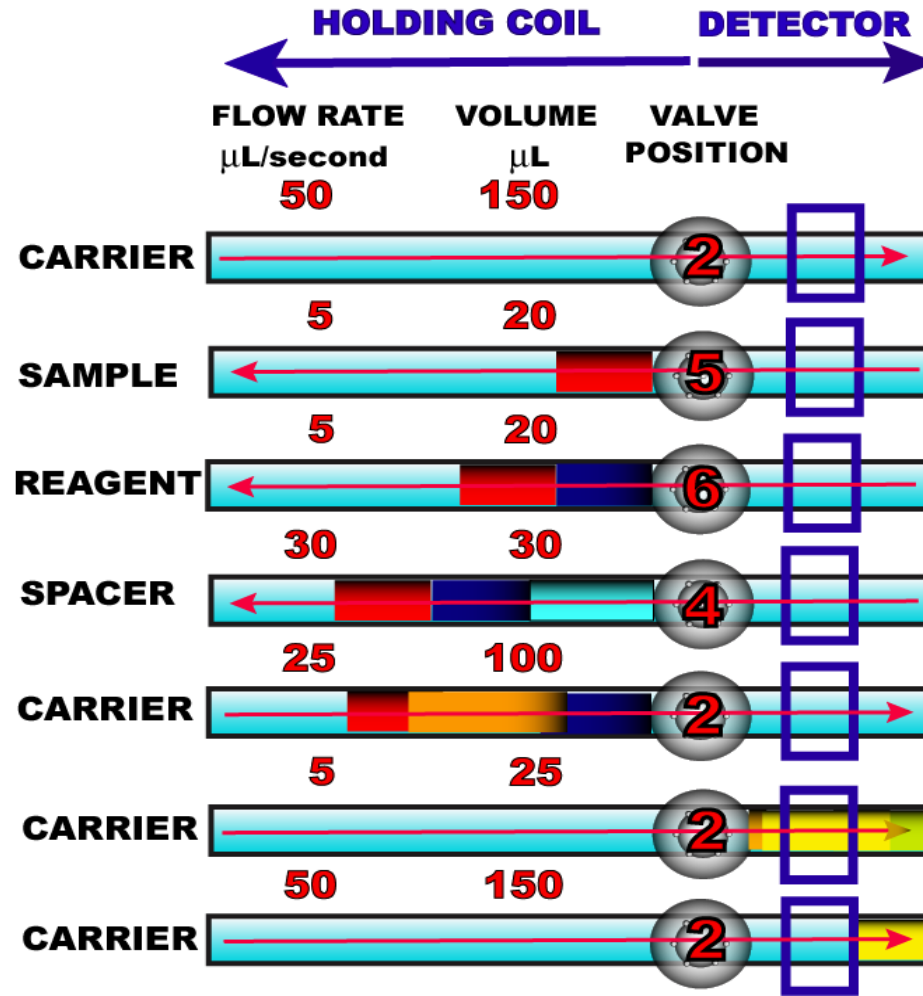
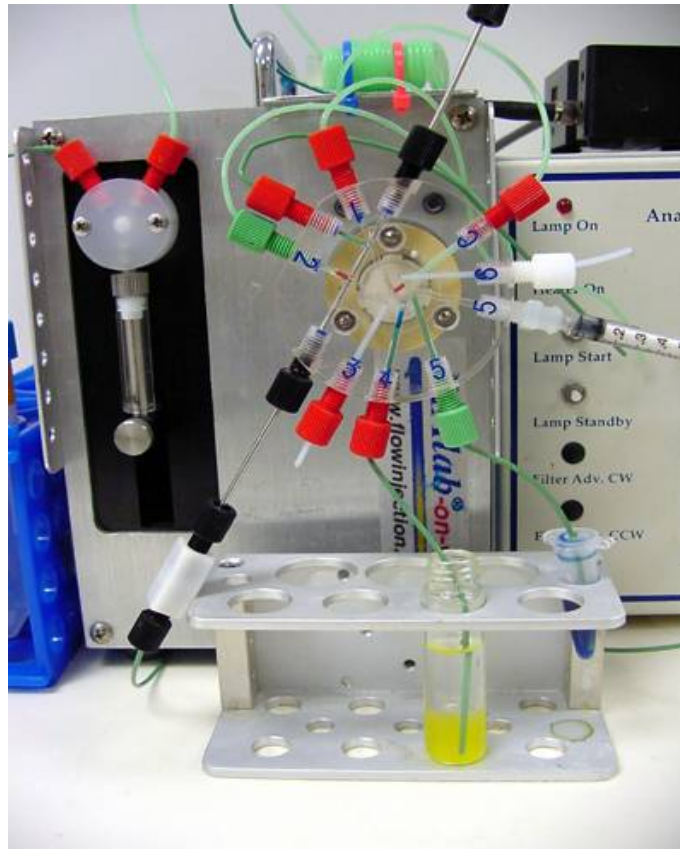
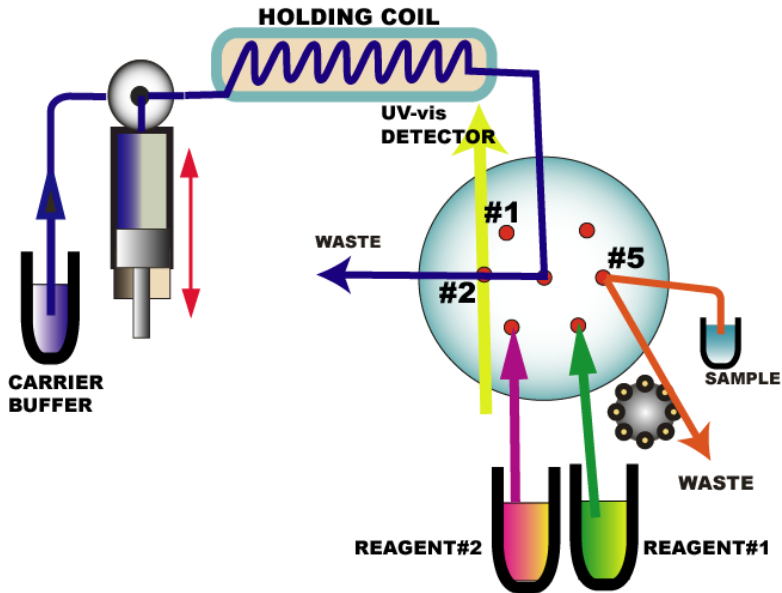


## Lab on chip

# SIA - ED - BDD

## Lab on valve

Vyčerpávající elektrolýza v TL cele



# BDDFE v sonoelektrochemii

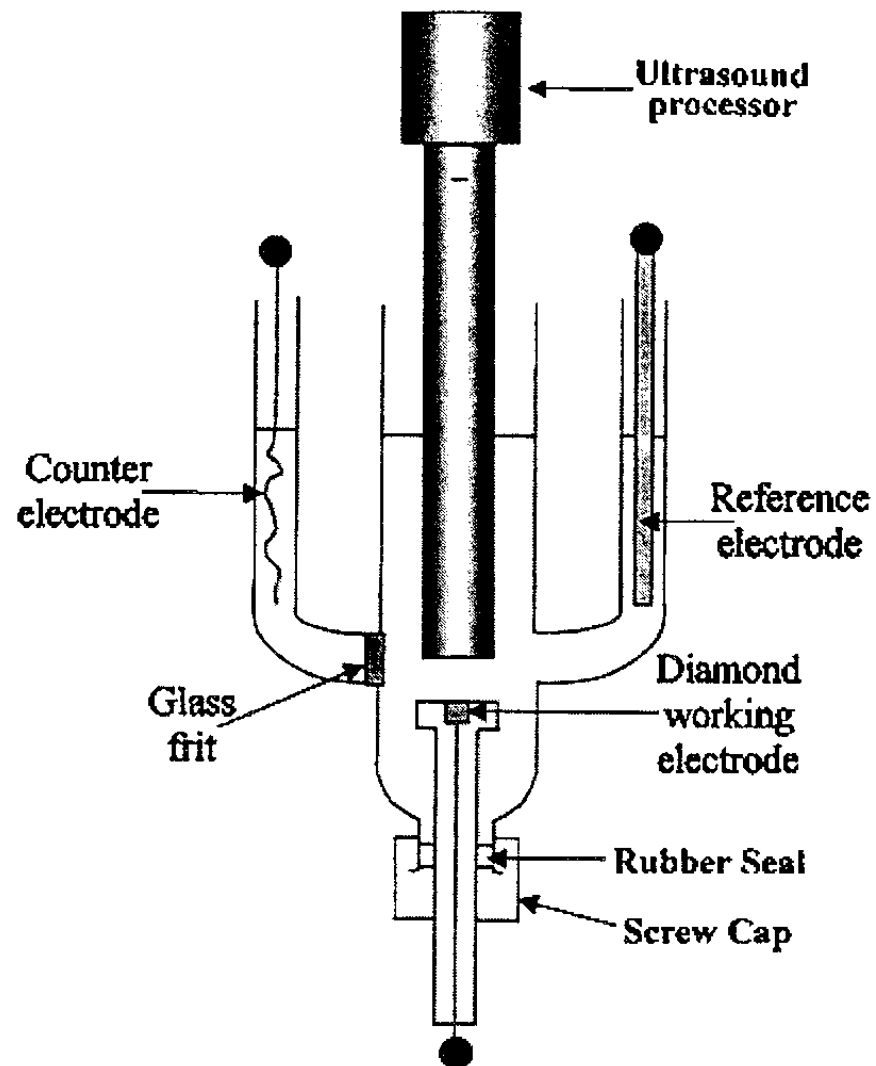


Fig. 6. Schematic drawing of an electrochemical cell with power ultrasound emitting horn system placed 'face-on' to the working electrode.

# Diamantové pastové elektrody

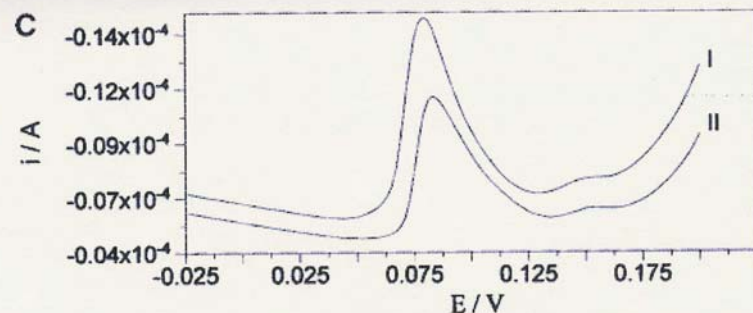
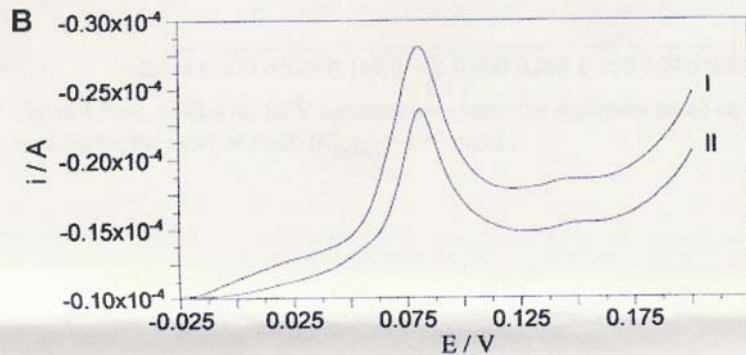
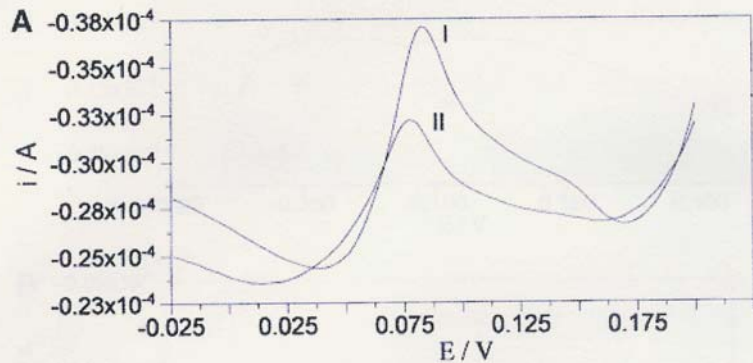


Figure 3 Peak profiles for DPV measurements when the electrodes based on (A) natural diamond (I,  $C_{Fe(II)} = 10^{-4}$  mol/L; II,  $C_{Fe(II)} = 10^{-6}$  mol/L), (B) synthetic-1 (I,  $C_{Fe(II)} = 10^{-3}$  mol/L; II,  $C_{Fe(II)} = 10^{-4}$  mol/L), and (C) synthetic-2 (I,  $C_{Fe(II)} = 10^{-5}$  mol/L; II,  $C_{Fe(II)} = 10^{-6}$  mol/L) are used.

**100 mg diamantového  
prášku  
+20 $\mu$ L parafinového oleje**

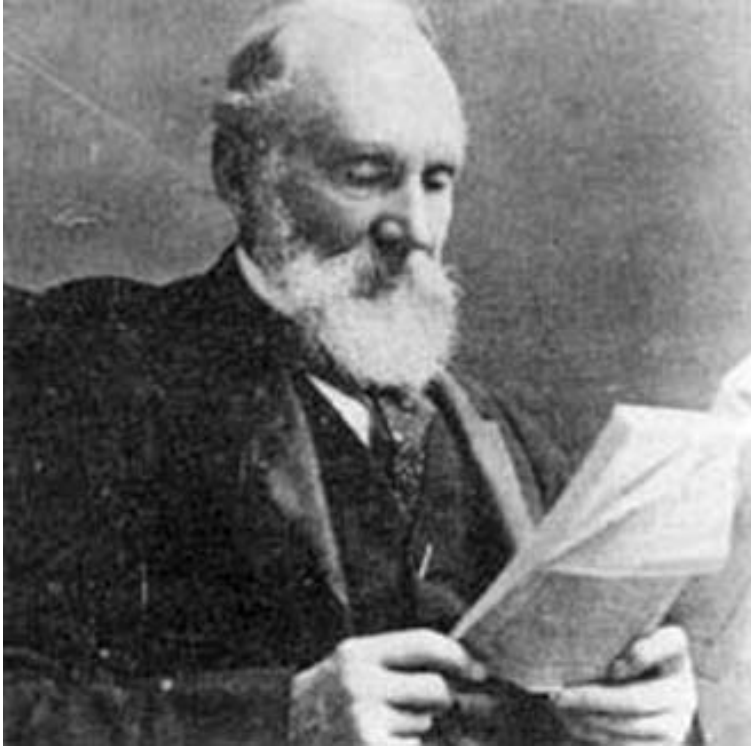
**1 $\mu$ m přirozený diamant**

**????**

**1 $\mu$ m syntetický diamant**

**50  $\mu$ m syntetický diamant**

**Stefan R.I., Bairu S.G.:  
Anal.Chem, 75,5394 (2003)**



**Lord Kelvin**  
(William Thomson, 1824-1907)

**“Unless our knowledge is measured in numbers, it does not amount to much”**

**Pražské analytické centrum inovací**

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

**Děkuji Vám za pozornost**

