

POUŽITÍ DIAMANTOVÝCH FILMOVÝCH ELEKTROD DOPOVANÝCH BOREM PRO STANOVENÍ ORGANICKÝCH LÁTEK

JANA MUSILOVÁ, JIŘÍ BAREK a KAROLINA PECKOVÁ

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí, Hlavova 8, 128 43 Praha 2
Jana.Musilova@seznam.cz

Došlo 4.8.08, přijato 20.10.08.

Klíčová slova: diamantová filmová elektroda, diamant dopovaný borem, voltametrie, ampérometrie

Obsah

1. Úvod
2. Použití diamantových filmových elektrod dopovaných borem
3. Příprava diamantových filmových elektrod dopovaných borem
4. Konstrukce diamantových filmových elektrod dopovaných borem
 - 4.1. Mikroelektrody
 - 4.2. Elektrody s modifikovaným povrchem
5. Analytické aplikace
6. Závěr

1. Úvod

V posledních dvou desetiletích je věnována pozornost novému elektrodovému materiálu, diamantovému filmu dopovanému borem (BDD). Mezi jeho výhodné vlastnosti patří mechanická i chemická stabilita, nízký zbytkový proud a biokompatibilita^{1–4}. Další důležitou vlastností BDD filmu je široké potenciálové okno, závislé na kvalitě filmu a dosahující nejčastěji hodnot kolem 3,5 V. Borem dopované diamantové filmové elektrody (BDDFE) proto umožňují provádět elektrochemické reakce při potenciálech, kterých není možné dosáhnout jiným způsobem^{3,5}. Při elektrochemickém stanovení organických látek na pevných elektrodách dochází velmi často k ireverzibilní adsorpci reakčních produktů či některých složek vzorku na povrchu elektrody, což má za následek její pasivaci. Na adsorpci polárních látek jsou citlivé téměř všechny sp^2 uhlíkové elektrody (tj. elektrody v nichž převažují uhlíkové atomy s sp^2 hybridizací, např. grafitové). Je to způsobeno hlavně přítomností polárních skupin na jejich povrchu⁶. BDD je díky svému sp^3 charakteru (tj. skutečností, že uhlíkové atomy jsou zde v sp^3 hybridizaci) vůči adsorpci polárních látek na jeho povrchu značně rezistentní, což je

dáno v podstatě parafinickým charakterem jeho povrchu v případě převládající terminace povrchových vazeb vodíkem. Díky malé náchylnosti k pasivaci jsou BDD filmy v mnoha případech ideálním elektrodovým materiálem, který je možné použít k vysoce citlivému stanovení velkého množství organických i anorganických látek bez předchozí úpravy povrchu elektrody¹. Příprava vodivých diamantových filmů i jejich analytické aplikace byly v minulých letech popsány v přehledných referátech^{1,7–10} a v knize¹¹.

2. Použití diamantových filmových elektrod dopovaných borem

Použití vodivých diamantových filmů jako elektrodových materiálů v elektrochemii bylo rozsáhle popsáno Fujishimou¹¹. Pro použití BDDFE v elektrochemii organických látek existují dva hlavní směry: elektrochemická oxidace organických látek obsažených v odpadních vodách na BDD anodě založená na jejich úplné konverzi nebo destrukci a užití BDDFE jako elektrochemických senzorů ve voltametrické nebo při ampérometrické detekci v průtokových metodách (HPLC, průtoková injekční analýza, kapilární elektroforéza).

Cílem čištění odpadních vod je úplná oxidace organických polutantů na CO_2 nebo jejich konverze na biologicky odbouratelné sloučeniny. K tomuto účelu je výhodné použití BDDFE, neboť při oxidaci vody, která je umožněna vysokým přepětím tvorby kyslíku na povrchu BDDFE, vzniká velké množství hydroxylových radikálů. Tyto silné oxidanty zajišťují přímou oxidaci organických látek na povrchu BDD anody, čímž je zabráněno pasivaci povrchu. Toto téma bylo popsáno v přehledných referátech^{7,12,13}.

3. Příprava diamantových filmových elektrod dopovaných borem

BDD filmy se obvykle připravují metodou chemické depozice par. K depozici diamantového filmu je nejčastěji používána směs methanu a vodíku, dopování borem je dosaženo přidáváním diboranu do směsi plynů. Koncentrace atomů boru v diamantovém filmu je obvykle 10^{20} cm^{-3} , což odpovídá 1 atomu boru na 1000 atomů uhlíku^{9,14}. Přípravou BDD filmu se podrobně zabývá článek Cvačky a spol.⁵ Ačkoliv byly studovány i jiné typy dopantů (vodík, dusík, fosfor, síra)^{1,8}, většina prací v elektroanalýze využívá jako dopant bor. Téměř všechny publikované elektroanalytické aplikace byly provedeny na BDD filmech nanesených na křemíku (BDD/Si), třebaže jejich průmyslová výroba je problematická kvůli křehkosti a relativně nízké vodivosti křemíkového substrátu. V dnešní době je snaha

nalézt nový substrát pro BDD film, byl testován niob, tantal, wolfram, molybden nebo podstatně levnější titan^{15–19}. Tyto substráty jsou vhodné pro i pro velkoplošné elektrody používané pro úplnou elektrochemickou oxidaci organických polutantů při jejich odstraňování z odpadních vod, v elektroanalytické chemii se zatím příliš neuplatnily. Pro výrobu mikroelektrod lze jako substrát použít platinový drátek³. Jako substrát pro BDD film byl testován také grafit, uhlík a uhlíková vlákna⁸; jejich analytické aplikace jsou však zatím omezené.

4. Konstrukce diamantových filmových elektrod dopovaných borem

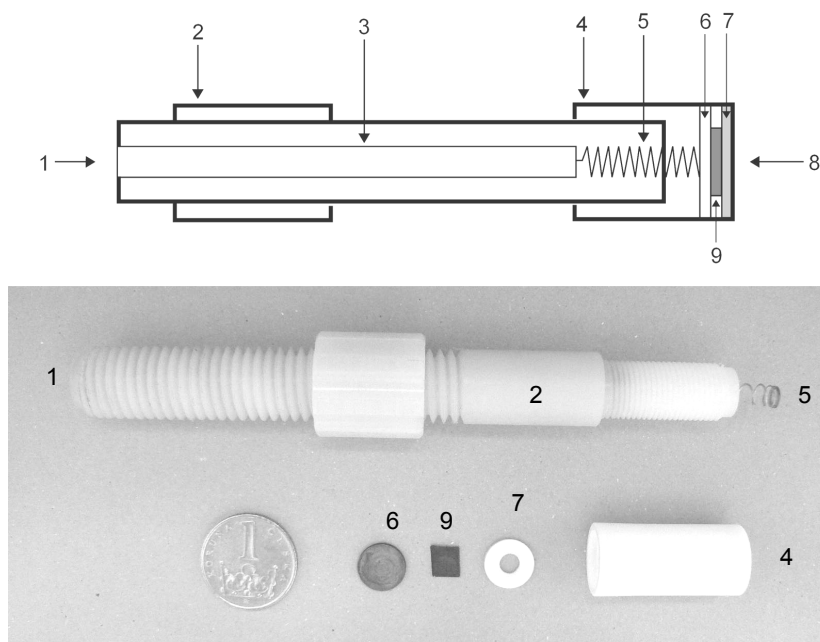
Při vsádkovém uspořádání je BDDFE pro voltametričká měření vložena do těla elektrody z teflonu nebo polyetheretherketonu (PEEK) (obr. 1) nebo tvoří dno pracovní nádoby^{20,89}. Pro elektrochemickou detekci v průtokovém uspořádání lze použít tenkovrstvou detekční celou, která byla poprvé popsána v práci²¹. Lze však použít i většinu komerčně dostupných tenkovrstvých cel. Pro práci s kapilárními technikami (HPLC, kapilární elektroforéza) je vhodná celá pro detekci za kolonou s pracovní BDD mikroelektrodou^{3,22}.

V dnešní době již existuje několik dodavatelů komerčních elektrod^{20,23,24}: Windsor Scientific (Velká Britá-

nie)²⁵, Adamant Technologies (Švýcarsko)²⁶, Element Six (Velká Británie)²⁷, Condias (Německo)²⁸, Sumitomo (Japonsko)²⁹ a sp3 Technologies (USA)³⁰.

4.1. Mikroelektrody

Významným trendem v konstrukci ampérometrických detekčních systémů je jejich miniaturizace, řada prací se tedy zabývá přípravou BDD mikroelektrod. Cvačka a spol. studoval použití BDD mikroelektrod jako elektrochemického detektoru pro kapilární elektroforézu (CE)³. Mikroelektrody byly připraveny nanesením tenkého BDD filmu na platinové drátky o průměru 75, 25 či 10 μm vyleptané do tvaru kužele. Kvalita mikroelektrod závisí na úplném pokrytí platiny BDD filmem a na tvaru elektrody, jehož reprodukovatelnost je třeba zajistit. Toho se dosáhlo oddělením kuželové části elektrody zatavením její zbylé části do polypropylenu nebo jejím pokrytím lakem na nehty nebo polyimidem. Výhodnější je použít zatavení do polypropylenu, neboť lak na nehty a polyimid mají omezenou chemickou stabilitu, omezující jejich použití ve vzorcích životního prostředí, a omezenou elektrochemickou stabilitu, zužující použitelný rozsah potenciálů. Další typy BDD mikroelektrod byly použity jako ampérometrický detektor při CE na mikročipu pro analýzu purinů a jejich derivátů³¹, 2,4-dinitrotoluenu a 1,3-dinitrobenzenu³² nebo 4-aminofenolu a 2-aminonafalenu³³.



Obr. 1. Schéma BDDFE v diskovém uspořádání; kontakt pro připojení k potenciostatu (1), teflonové tělo elektrody (2), elektrický kontakt (3), šroubovací nástavec (4), pružina (5), kovová destička z obou stran pokrytá grafitem (6), těsnění (7), kontakt s roztokem (8), BDDFE na křemíkové podložce (9)

4.2. Elektrody s modifikovaným povrchem

Poslední dobou roste využití modifikovaných diamantových povrchů. Techniky modifikace jsou chemické, elektrochemické nebo fotochemické¹¹. Chemická modifikace BDD povrchu může zajistit zvýšenou citlivost a selektivitu při detekci různých látek¹. Nejčastěji se používá povrchová oxidace, navázání organických funkčních skupin nebo biomolekul a elektrochemická depozice kovů nebo jejich oxidů. Modifikace povrchu anodickou oxidací vede k výraznému zvýšení selektivity k některým analytům, např. k dopaminu nebo kyselině močové, které je pak možné stanovit i v přítomnosti nadbytku kyseliny askorbové^{34–37}. Vzhledem k biokompatibilitě diamantu je výhodné jeho využití pro senzory *in vivo*. Diamantové elektrody s deponovaným kovem lze použít v případě katalýzy více-*stepňových* elektrochemických reakcí (oxidace alkoholů a uhlovodíků), které mohou být na nemodifikované BDDFE poměrně pomalé. Elektrody s deponovaným niklem nebo mědi vykazují výbornou elektrochemickou stabilitu a dobrou adhezi částic kovu k povrchu elektrody¹. Použití enzymaticky modifikovaných BDD filmů je perspektivní i pro přípravu senzorů se specifickou citlivostí¹. BDDFE modifikovaná tyrosinase byla použita jako elektrochemický detektor při stanovení estrogenních derivátů fenolu průtokovou injekční analýzou (FIA)³⁸. Mikrosenzor z mikrovláknových BDD elektrod modifikovaných oxidovaným polypyrrolem byl použit jako ampérometrický detektor pro stanovení dopaminu v přítomnosti kyseliny askorbové³⁷. Pro stanovení glukosy byl zkonstruován BDDFE biosenzor s imobilizovanou glukosooxidase³⁹.

5. Analytické aplikace

Analytické aplikace BDDFE byly v posledních pěti letech popsány v referátech^{1,8–10,20,23}. V oblasti organické analýzy nalezla BDDFE uplatnění při stanovení pesticidů, léčiv, environmentálních polutantů (fenoly a jejich chlorované deriváty, polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH) a jejich deriváty) a dalších biologicky aktivních dusíkatých a sírných látek. Většina prací porovnává stanovení s použitím BDDFE s elektrodou ze skelného uhlíku či doplňuje elektroanalytické metody aplikací BDDFE v ampérometrických detektorech pro FIA, HPLC nebo CE. Přehled aplikací BDDFE při stanovení organických látek je uveden v tabulce I. V následujícím textu jsou uvedeny příklady stanovení, ve kterých je třeba vyřešit řadu problémů, např. odstraňování polymerního filmu na povrchu elektrody nebo detekci analytů v přítomnosti rušících látek.

Dopamin je jeden z nejdůležitějších neurotransmiterů a proto je zřejmá snaha nalézt vhodný voltametrický senzor k jeho stanovení v nitrobněných tekutinách centrálního nervového systému³⁶. Jedním z největších problémů detekce dopaminu, jehož koncentrace se zde pohybuje v rozmezí 10^{-9} – 10^{-5} mol L⁻¹, je přítomnost velkého množství (10^{-4} mol L⁻¹) kyseliny askorbové, která se na standardních elektrodách oxiduje při téměř stejném potenciálu

jako dopamin. Stanovení dopaminu na BDDFE modifikované částicemi zlata (Au/BDDFE) bylo provedeno v práci³⁶. Částičky zlata o velikosti 20–400 nm byly deponovány na povrch BDDFE cyklickou voltametrií při potenciálu od -0,7 do 0 V proti SCE v 0,05 mM-KAuCl₄ a 1 M-KCl. Na Au/BDDFE se dopamin oxiduje při potenciálu 0,11 V a kyselina askorbová při 0,26 V. Dopamin lze tedy stanovit selektivně v přítomnosti kyseliny askorbové s mezí detekce $1 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹, dochází však k pasivaci elektrodového povrchu. Au/BDDFE potažená samoskladnou vrstvou kyseliny merkaptooctové (sulfanyloctové), (SAM/Au/BDDFE) poskytuje vyšší odezvu a k její pasivaci nedochází. Kalibrační závislost pro stanovení dopaminu na SAM/Au/BDDFE je lineární v koncentračním rozsahu $1 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ s detekčním limitem $1 \cdot 10^{-9}$ mol L⁻¹.

Fenoly a chlorované fenoly (CP) se do životního prostředí dostávají při výrobě antioxidantů, barviv a léků, při chlorování pitné vody nebo při bělení papíru²⁰. Jejich elektroanalýza je komplikovaná, protože se na povrchu elektrody tvoří polymerní film. Bylo publikováno několik studií, které se zabývaly stanovením a odbouráváním chlorovaných fenolů s různými přístupy k problematice pasivace elektrodového povrchu a odstraňováním vzniklého filmu laserem, ultrazvukem nebo vložením vysokého kladného potenciálu během měření. K detekci CP byla použita průtoková cela⁴⁰ a dále laserová ablační voltametrie s Nd:YAG laserem, při níž je adsorpce oxidačních produktů zanedbatelná. Stanovení CP pomocí HPLC a FIA s elektrochemickou detekcí na anodicky oxidované BDDFE prováděl Terashima a spol⁴¹. Naadsorbovaný polymerní film byl odstraňován přímo v měřeném roztoku vložením potenciálu 2,64 V proti SCE po dobu 4 min. Při takto vysokém potenciálu vznikají hydroxylové radikály, které způsobí oxidaci pasivační vrstvy. Stanovení 4-chlorfenolu, jednoho z nejvýznamnějších polutantů, bylo provedeno voltametrií s lineárně rostoucím potenciálem (LSV) s použitím ultrazvuku⁴². Působením ultrazvuku se zvýší transport elektroaktivních látek k povrchu elektrody a zároveň se naruší polymerní film a tím omezí pasivace elektrody. Výhoda této metody spočívá v její použitelnosti pro analýzu vzorků životního prostředí.

Senzory pro stanovení glukosy pracují na principu její elektrochemické oxidace. Existují dva hlavní typy senzorů: enzymatické, používající enzym glukosooxidase (GOx)^{39,43}, a neenzymatické. Největší uplatnění nacházejí biosenzory pro stanovení glukosy v krvi, kde se její koncentrace pohybuje mezi $3 \cdot 10^{-3}$ – $8 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹. V práci⁴³ byl popsán biosenzor pro stanovení glukosy zlatou elektrodou modifikovanou nedopovaným nanokrystalickým diamantovým filmem (N-NCD) s kovalentně imobilizovanou GOx na jeho povrchu. Na povrch zlaté elektrody byla deponována vrstva poly(allylamin-hydrochloridu) (PAA) s koncovými skupinami -NH₂ a sloužící jako podklad N-NCD filmu se skupinami -COOH, které interagují s aminoskupinami z vrstvy PAA. Vodivost N-NCD je $1,3 \cdot 10^{-8}$ Ω⁻¹ cm⁻¹. Na N-NCD film byla imobilizována vrstva GOx. Elektroda byla před měřením anodicky oxidována při 0,7 V proti SCE po dobu 5 min, aby se zvýšil

Tabulka I
Analytické aplikace BDDFE pro stanovení organických látek

Analyt	Metoda	Mez detekce [mol L ⁻¹]	Lit.
1,3-Dinitrobenzen	CE-ED, mikročip	4·10 ⁻⁷	32
1-Aminonaftalen	HPLC-ED	1·10 ⁻⁷	5
2,4-Dinitrotoluen	CE-ED, mikročip	7·10 ⁻⁷	32
2-Aminobifenyl	HPLC-ED	1·10 ⁻⁷	5
2-Aminonaftalen	CE-ED, mikročip	1·10 ⁻⁶	33
2-Chlorfenol	FIA-ED	5·10 ⁻⁸	45
	HPLC-ED	1·10 ⁻⁷	45
	LAV	1·10 ⁻⁵	40
3-Aminofluoranthén	DPV	2·10 ⁻⁷	46
3-Chlorfenol	FIA-ED, HPLC-ED	1·10 ⁻⁷	45
3-Nitrofluoranthén	DPV	3·10 ⁻⁸	46
4-Aminofenol	CE-ED, mikročip	2·10 ⁻⁶	33
4-Chlorfenol	FIA-ED	5·10 ⁻⁷	45
	HPLC-ED	1·10 ⁻⁷	45
	LAV	1·10 ⁻⁸	40
	LSV – ultrazvuk	1·10 ⁻⁶	42
4-Chlor-3-methylfenol	CHA	1·10 ⁻⁸	40
4-Methylpyrokatechol	FIA-ED	2·10 ⁻⁹	47
4-Nitrofenol	LSV, BDD-MEA	2·10 ⁻⁶	48
	SWV – oxidace	6·10 ⁻⁸	49
	SWV – redukce	9·10 ⁻⁸	49
Paracetamol (acetaminophen)	CV	1·10 ⁻⁵	50
	FIA-ED	1·10 ⁻⁸	
Adenosin	FIA-ED	2·10 ⁻⁹	51
Captopril	CV	3·10 ⁻⁵	52
	FIA-ED	1·10 ⁻¹⁰	
Clenbuterol	CV, pyrrol-DNA/BDDFE	9·10 ⁻⁷	53
Cystein	HPLC-ED	1·10 ⁻⁹	54
	CHA	6·10 ⁻⁶	55
	CV	9·10 ⁻⁷	56
	FIA-ED	2·10 ⁻⁸	56
Cystin	HPLC-ED	1·10 ⁻⁹	54
Cytochrom c	CV	3·10 ^{-5 a}	57
Dichlorfenoly (2,6-DCP; 2,3-DCP; 2,5-DCP; 2,4-DCP; 3,4-DCP; 3,5-DCP)	FIA-ED	2·10 ⁻⁸	41
	HPLC-ED	2·10 ⁻¹⁰	
Dopamin, dopamin vedle kyseliny askorbové	CHA	5·10 ⁻⁸	34,
	FIA-ED	3·10 ⁻⁹	58
	SWV, Au/BDDE	1·10 ⁻⁷	47
	SWV, SAM/Au/BDDFE	1·10 ⁻⁹	36
	CE-ED	4·10 ⁻⁸	36
	CE-ED	8·10 ⁻⁸	59
	Amp--ED, BDDMFibE-OPP _y	1·10 ⁻⁸	3
			37
D-penicillamin	CV	3·10 ⁻⁵	60
	FIA-ED	1·10 ⁻⁸	

Tabulka I
Pokračování

Analyt	Metoda	Mez detekce [mol L ⁻¹]	Lit.
Estrogenní deriváty fenolu (bisfenol A; 17β-estradiol)	FIA-ED, tyr/BDDE	1·10 ⁻⁶	38
Ethylamin, ethylendiamin	FIA-ED	1·10 ⁻⁵	21
Fenol	FIA-ED	3·10 ⁻⁷	45
	HPLC-ED	1·10 ⁻⁷	45
	LAV	1·10 ⁻⁵	40
Glukosa	CHA, GOx/BDDE	2·10 ⁻⁵	39
	SWV	5·10 ^{-4 a}	44
	LSV, GOx/Au-N-NCD	5·10 ⁻⁶	43
Glutathion	HPLC-ED – redukce	1·10 ⁻⁶	54
	HPLC-ED – oxidace	2·10 ⁻⁶	54
	CHA	6·10 ⁻⁶	55
	LC-ED	1·10 ⁻⁹	61
Glutathiondisulfid	LC-ED	2·10 ⁻⁹	61
Histamin	FIA-ED	5·10 ⁻⁷	62
Homocystein	HPLC-ED	1·10 ⁻⁹	54
	FIA-ED	1·10 ⁻⁶	54
	CHA	4·10 ⁻⁶	55
Homocystin	HPLC-ED	2·10 ⁻⁹	54
Hydrazin	LSV, Pd/BDDFE	7·10 ⁻⁶	63
	LSV, Pd/BDDEA	2·10 ⁻⁶	
Chlorpromazin	FIA-ED	4·10 ⁻⁹	47
Pyrokatechol	CE-ED	1·10 ⁻⁷	3
Katecholaminy	CE-ED, mikroelektrody		59
		NE	5·10 ⁻⁸
		NM	4·10 ⁻⁸
		DOPEG	3·10 ⁻⁷
		VMA	2·10 ⁻⁷
Kyselina askorbová	FIA-ED	1·10 ⁻⁸	47
Kyselina močová vedle kyseliny askorbové	CHA	2·10 ⁻⁸	35
Kyselina šťavelová	FIA-ED	5·10 ⁻¹⁰	64
Leucin-encefalinamid a jeho metabolity	LC-ED		65
		tyrosin	3·10 ⁻⁹
		tyrosyl-alanin	2·10 ⁻⁹
		tyrosyl-alanyl-glycin	3·10 ⁻⁹
		leucin-encefalinamid	1·10 ⁻⁸
		leucin-encefalin	2·10 ⁻⁸
Linkomycin	FIA-ED	2·10 ⁻⁸	66
Malachitová zeleň, leukomalachitová zeleň	FIA-ED	5·10 ⁻⁸	67
Methionin	HPLC-ED	1·10 ⁻⁹	54
NADH vedle kyseliny askorbové	CHA	1·10 ⁻⁸	58, 68
Naproxen	DPV	3·10 ⁻⁸	69
Nikotin	SWV	3·10 ⁻⁶	70

Tabulka I
Pokračování

Analyt	Metoda	Mez detekce [mol L ⁻¹]	Lit.
<i>N</i> -Methylkarbamátové pesticidy	LC-ED		71
Carbofuran		5·10 ⁻⁹	
Carbaryl		3·10 ⁻⁹	
Bendiocarb		1·10 ⁻⁸	
Nukleové báze			
Cytosin	HPLC-ED	2·10 ⁻⁷	72
5-Methylcytosin	HPLC-ED	8·10 ⁻⁸	72
Guanin	HPLC-ED	4·10 ⁻⁸	72
	SWV	7·10 ⁻⁸	73
Thymin	HPLC-ED	1·10 ⁻⁷	72
Adenin	HPLC-ED	2·10 ⁻⁸	72
	SWV	3·10 ⁻⁸	73
Polycyklické aromatické uhlovodíky	HPLC-ED		74
naftalen		3·10 ⁻⁸	
acenaftalen		3·10 ⁻⁸	
acenaften		2·10 ⁻⁸	
fluoren		2·10 ⁻⁸	
fenanthren		2·10 ⁻⁸	
anthracen		4·10 ⁻⁸	
fluoranthren		1·10 ⁻⁸	
pyren		1·10 ⁻⁸	
benzo[<i>a</i>]anthracen		2·10 ⁻⁸	
chrysen		2·10 ⁻⁸	
benzo[<i>b</i>]fluoranthren		2·10 ⁻⁸	
benzo[<i>k</i>]fluoranthren		2·10 ⁻⁸	
benzo[<i>a</i>]pyren		2·10 ⁻⁸	
dibenzo[<i>a,h</i>]anthracen		1·10 ⁻⁸	
benzo[<i>g,h,i</i>]perylene		3·10 ⁻⁸	
indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyren		4·10 ⁻⁸	
		2·10 ⁻⁸	
Pentachlorfenol	FIA-ED	6·10 ⁻⁷	45
	HPLC-ED	1·10 ⁻⁷	45
	SWV	2·10 ⁻⁸	75
Polyaminy (putrescin, kadaverin, spermin, spermidin)	FIA-ED	1·10 ⁻⁶	76, 77
Puriny (guanin, hypoxanthin, guanosin, xanthin, kyselina močová)	CE-ED, mikročip	2·10 ⁻⁶	31
Serotonin	FIA-ED	1·10 ⁻⁸	62, 78
Sulfonamidy	FIA-ED	1·10 ⁻⁷	79
	HPLC-ED		80
Sulfadiazin		4·10 ⁻⁸	
Sulfamonomethoxin		4·10 ⁻⁸	
Sulfamethazin		4·10 ⁻⁸	
Sulfadimethoxin		1·10 ⁻⁷	

Tabulka I
Pokračování

Analyt	Metoda	Mez detekce [mol L^{-1}]	Lit.		
Tetracyklinová antibiotika	FIA-ED	$1 \cdot 10^{-8}$	81		
	FIA-ED, Ni/BDDFE	$1 \cdot 10^{-8}$	82		
tetracyklin	HPLC-ED, Ni/BDDFE	$2 \cdot 10^{-8}$	83		
	HPLC-PAD	$1 \cdot 10^{-7}$	84		
chlortetracyklin	HPLC-ED, Ni/BDDFE	$1 \cdot 10^{-7}$	83		
	HPLC-PAD	$2 \cdot 10^{-7}$	84		
oxytetracyklin	HPLC-ED, Ni/BDDFE	$2 \cdot 10^{-8}$	83		
	HPLC-PAD	$1 \cdot 10^{-7}$	84		
doxycyklin	HPLC-ED, Ni/BDDFE	$1 \cdot 10^{-7}$	83		
	HPLC-PAD	$1 \cdot 10^{-7}$	84		
	HPLC-PAD	$2 \cdot 10^{-7}$	84		
Trichlorfenoly (2,3,6-TCP; 2,3,4-TCP; 2,4,6-TCP; 2,4,5-TCP; 2,3,5-TCP)	FIA-ED	$2 \cdot 10^{-8}$	41		
	HPLC-ED	$2 \cdot 10^{-9}$			
Tiopronin	CV	$5 \cdot 10^{-5}$	52		
	FIA-ED	$1 \cdot 10^{-8}$			
Tricyklická antidepresiva	FIA-ED	$1 \cdot 10^{-8}$	85		
				HPLC-ED	
	imipramin	$3 \cdot 10^{-9}$			
	desipramin	$3 \cdot 10^{-9}$			
	clomipramin	$5 \cdot 10^{-10}$			
	amitriptylin	$2 \cdot 10^{-7}$			
	nortriptylin	$1 \cdot 10^{-6}$			
	doxepin	$9 \cdot 10^{-8}$			
	Tryptofan	DPV		$1 \cdot 10^{-5}$	86
	Tyrosin	DPV		$1 \cdot 10^{-6}$	86
Vitamin B ₆ vedle B ₁ a B ₂	SWV, Ru/BDDFE	$6 \cdot 10^{-8}$	87		
Xanthin, theofylin, theobromin, kofein	DPV	$1 \cdot 10^{-6 \text{ a}}$	88		

^a Dolní hranice kalibrační závislosti, mez detekce neuvedena; seznam použitých zkratk je uveden na konci práce

přenos elektronů ve vrstvě N-NCD a redukce rozpuštěného kyslíku. Stanovení glukosy bylo provedeno LSV při negativním potenciálu ($-0,3 \text{ V}$ proti SCE) na základě sledování změny proudové odezvy redukce kyslíku v přítomnosti kyseliny askorbové, močové a paracetamolu s lineárním dynamickým rozsahem $1 \cdot 10^{-5}$ – $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ a detekčním limitem $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Přímé stanovení glukosy na BDDFE bez jakékoliv modifikace bylo provedeno v práci⁴⁴ „square wave“ voltmetrií v přítomnosti kyseliny močové a askorbové. BDDFE poskytovala lineární odezvu v celém rozsahu fyziologické koncentrace glukosy v krvi. Aktivace elektrody po dlouhodobém používání byla prováděna cyklickou voltmetrií v 1 M-NaOH mezi 0 a $-0,8 \text{ V}$ proti SCE. Před jednotlivými měřeními postačuje opláchnutí elektrody deionizovanou vodou. Stanovení glukosy bylo provedeno také ve vzorcích krve a porovnáno s komerčními detektory. Možnosti využití BDDFE ke stanovení různých organických polutantů v pitné vodě jsou popsány v monografii²³.

6. Závěr

BDDFE lze již nyní použít ve velkém množství analytických aplikací a zcela jistě před sebou mají další perspektivní vývoj. Přestože v katodické oblasti nemohou zcela nahradit senzory na bázi rtuti, disponují řadou vynikajících vlastností, které umožňují jejich použití při měření za extrémních podmínek (vysoký tlak nebo teplota, koncentrované kyseliny nebo hydroxidy, mechanické namáhání, přítomnost laseru nebo ultrazvuku), a jejich použití jako biosenzorů při měření v živých tkáních, neboť díky biokompatibilitě nevyvolávají nežádoucí odezvu organismu. V anodické oblasti nabízejí celou řadu výhod ve srovnání s dosud nejčastěji používaným skelným uhlíkem, zejména značnou odolnost vůči pasivaci a podstatně nižší šum. Lze očekávat, že v budoucnu poroste množství praktických aplikací BDDFE jako biosenzorů, senzorů pro online monitorování nebo detektorů k průtokovým analyzátorům, ale také jako velkoplošných elektrod pro elektrochemickou degradaci polutantů v čistírnách odpadních vod.

Seznam zkratek

Amp.	ampérometrie
Au/BDDFE	BDDFE modifikovaná částčkami zlata
BDD	diamant dopovaný borem
BDDFE	diamantové filmové elektrody dopované borem
BDD-MEA	soubor BDD mikroelektrod
BDDMFibE-OPP _y	BDD mikrovláknové elektrody modifikované oxidovaným polypyrrolem
BDD/Si	BDD film nanesený na křemíku
CE	kapilární elektroforéza
CHA	chronoampérometrie
CV	cyklická voltametrie
DCP	dichlorfenol
DOPEG	DL-(3,4-dihydroxyfenyl) ethylenglykol
DPV	diferenční pulzní voltametrie
ED	elektrochemická detekce
FIA	průtoková injekční analýza
GOx	glukosooxidasa
GOx/Au-N-NCD	zlatá elektroda modifikovaná nanokrystalickým nedopovaným diamantem s imobilizovanou glukosooxidase
GOx/BDDFE	BDDFE modifikovaná glukosooxidase
LAV	laserová ablační voltametrie
LOD	mez detekce
NADH	redukována forma nikotinamidenukléotidu
NE	norepinefrin (noradrenalin)
Ni/BDDFE	BDDFE modifikovaná Ni
NM	DL-normetanefrin-hydrochlorid
PAA	poly(allylamin)-hydrochlorid
PAD	pulzní ampérometrická detekce
PAH	polycyklické aromatické uhlovodíky
PEEK	polyetheretherketon
Pd/BDDEA	soubor BDDFE modifikovaných Pd
Pd/BDDFE	BDDFE modifikovaná Pd
pyrrol-DNA/BDDFE	BDDFE modifikovaná membránou DNA s navázaným pyrrolem
Ru/BDDFE	BDDFE modifikovaná tris(2,2'-bipyridin)rutheniem
SAM/Au/BDDFE	BDDFE modifikovaná částčkami zlata potažená samoskladnou vrstvou kyseliny merkaptocetové
SWV	„square wave“ voltametrie
TCP	trichlorfenol
tyr/BDDFE	BDDFE modifikovaná tyrosinem
VMA	vanilmandlová kyselina

Tato práce vznikla za finanční podpory MŠMT ČR (projekt LC 06035 a MSM0021620857), Grantové agentu-

ry Univerzity Karlovy (GA UK 6107/2007/B-Ch/PrF) a Grantové agentury České republiky (grant 203/07/P261).

LITERATURA

1. Chailapakul O., Siangproh W., Tryk D. A.: *Sens. Lett.* 4, 99 (2006).
2. Pleskov Y. V., Sakharova A. Y., Krotova M. D., Bouilov L. L., Spitsyn B. V.: *J. Electroanal. Chem.* 228, 19 (1987).
3. Cvacka J., Quaiserova V., Park J., Show Y., Muck A., Swain G. M.: *Anal. Chem.* 75, 2678 (2003).
4. Tang L., Tsai C., Gerberich W. W., Kruckeberg L., Kania D. R.: *Biomaterials* 16, 483 (1995).
5. Cvačka J., Swain G. M., Berek J., Zima J.: *Chem. Listy* 96, 33 (2002).
6. McCreery R. L., v knize: *Interfacial Electrochemistry* (Wieckowski A., ed.), kap. 35. Dekker, New York 1999.
7. Alfaro M. A. Q., Ferro S., Martinez-Huitle C. A., Vong Y. M.: *J. Braz. Chem. Soc.* 17, 227 (2006).
8. Compton R. G., Foord J. S., Marken F.: *Electroanalysis* 15, 1349 (2003).
9. Pleskov Y. V.: *Russ. J. Electrochem.* 38, 1275 (2002).
10. Kraft A.: *Int. J. Electrochem. Sci.* 2, 355 (2007).
11. Fujishima A., Einaga Y., Rao T. N., Tryk D. A.: *Diamond Electrochemistry*. Elsevier, Amsterdam 2005.
12. Panizza M., Cerisola G.: *Electrochim. Acta* 51, 191 (2005).
13. Canizares P., Saez C., Lobato J., Rodrigo M. A.: *Afinidad* 63, 121 (2006).
14. Xu J. S., Chen Q. Y., Swain G. M.: *Anal. Chem.* 70, 3146 (1998).
15. Chen X. M., Chen G. H., Gao F. R., Yue P. L.: *Environ. Sci. Technol.* 37, 5021 (2003).
16. Chen X. M., Chen G. H., Yue P. L.: *Chem. Eng. Sci.* 58, 995 (2003).
17. Chen X. M., Gao F. R., Chen G. H.: *J. Appl. Electrochem.* 35, 185 (2005).
18. Shaw J., Jones A. N., Monk P. M. S., Rego C. A.: *Diamond Relat. Mater.* 11, 1690 (2002).
19. Fryda M., Herrmann D., Schafer L., Klages C. P., Perret A., Haenni W., Comninellis C., Gandini D.: *New Diamond Front. Carbon Technol.* 9, 229 (1999).
20. Berek J., Fischer J., Navratil T., Peckova K., Yosypchuk B., Zima J.: *Electroanalysis* 19, 2003 (2007).
21. Jolley S., Koppang M., Jackson T., Swain G. M.: *Anal. Chem.* 69, 4099 (1997).
22. Peckova K., Mocko V., Opekar F., Swain G. M., Zima J., Berek J.: *Chem. Listy* 100, 124 (2006).
23. Peckova K., Musilova J., Berek J., Zima J.: *Voltametric and Amperometric Determination of Organic Pollutants in Drinking Water Using Boron Doped Diamond Film Electrodes*. V knize: *Progress on Drinking Water Research* (Lefebvre M. H., Roux M. M., ed.). Nova Publishers, New York 2008.
24. <https://www.novapublishers.com>, staženo 20.6.2008.
25. <http://www.windsorscientific.co.uk/>, staženo 20.6.2008.

26. <http://www.adamant-technologies.com>, staženo 20.6.2008.
27. <http://www.e6.com/en/>, staženo 20.6.2008.
28. <http://condias.de>, staženo 20.6.2008.
29. <http://www.sei.co.jp/>, staženo 20.6.2008.
30. <http://www.sp3inc.com/>, staženo 20.6.2008.
31. Wang J., Chen G., Muck A., Shin D. C., Fujishima A.: *J. Chromatogr., A* 1022, 207 (2004).
32. Wang J., Chen G., Chatrathi M. P., Fujishima A., Tryk D. A., Shin D.: *Anal. Chem.* 75, 935 (2003).
33. Shin D. C., Tryk D. A., Fujishima A., Muck A., Chen G., Wang J.: *Electrophoresis* 25, 3017 (2004).
34. Popa E., Notsu H., Miwa T., Tryk D. A., Fujishima A.: *Electrochem. Solid-State Lett.* 2, 49 (1999).
35. Popa E., Kubota Y., Tryk D. A., Fujishima A.: *Anal. Chem.* 72, 1724 (2000).
36. Weng J., Xue J. M., Wang J., Ye J. S., Cui H. F., Sheu F. S., Zhang Q. Q.: *Adv. Funct. Mater.* 15, 639 (2005).
37. Olivia H., Sarada B. V., Shin D., Rao T. N., Fujishima A.: *Analyst* 127, 1572 (2002).
38. Notsu H., Tatsuma T., Fujishima A.: *J. Electroanal. Chem.* 523, 86 (2002).
39. Jing W., Yang Q.: *Anal. Bioanal. Chem.* 385, 1330 (2006).
40. Prado C., Murcott G. G., Marken F., Foord J. S., Compton R. G.: *Electroanalysis* 14, 975 (2002).
41. Terashima C., Rao T. N., Sarada B. V., Tryk D. A., Fujishima A.: *Anal. Chem.* 74, 895 (2002).
42. Saterlay A. J., Foord J. S., Compton R. G.: *Electroanalysis* 13, 1065 (2001).
43. Zhao W., Xu J. J., Qiu Q. Q., Chen H. Y.: *Biosens. Bioelectron.* 22, 649 (2006).
44. Lee J., Park S. M.: *Anal. Chim. Acta* 545, 27 (2005).
45. Muna G. W., Tasheva N., Swain G. M.: *Environ. Sci. Technol.* 38, 3674 (2004).
46. Cizek K., Barek J., Fischer J., Peckova K., Zima J.: *Electroanalysis* 19, 1295 (2007).
47. Granger M. C., Xu J. S., Strojek J. W., Swain G. M.: *Anal. Chim. Acta* 397, 145 (1999).
48. Lawrence N. S., Pagels M., Meredith A., Jones T. G. J., Hall C. E., Pickles C. S. J., Godfried H. P., Banks C. E., Compton R. G., Jiang L.: *Talanta* 69, 829 (2006).
49. Pedrosa V. D., Codognoto L., Avaca L. A.: *J. Braz. Chem. Soc.* 14, 530 (2003).
50. Wangfuengkanagul N., Chailapakul O.: *J. Pharm. Biomed. Anal.* 28, 841 (2002).
51. Xie S. T., Shafer G., Wilson C. G., Martin H. B.: *Diamond Relat. Mater.* 15, 225 (2006).
52. Siangproh W., Wangfuengkanagul N., Chailapakul O.: *Anal. Chim. Acta* 499, 183 (2003).
53. Wu J., Li X. L., Wu X. M., Huan S. Y., Shen G. L., Yu R. Q.: *Chem. Res. Chin. Univ.* 21, 517 (2005).
54. Chailapakul O., Siangproh W., Sarada B. V., Terashima C., Rao T. N., Tryk D. A., Fujishima A.: *Analyst* 127, 1164 (2002).
55. Nekrassova O., Lawrence N. S., Compton R. G.: *Electroanalysis* 15, 1655 (2003).
56. Spataru N., Sarada B. V., Popa E., Tryk D. A., Fujishima A.: *Anal. Chem.* 73, 514 (2001).
57. Haymond S., Babcock G. T., Swain G. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 124, 10634 (2002).
58. Fujishima A., Rao T. N., Popa E., Sarada B. V., Yagi I., Tryk D. A.: *J. Electroanal. Chem.* 473, 179 (1999).
59. Park J., Quaiserova-Mocko V., Peckova K., Galligan J. J., Fink G. D., Swain G. M.: *Diamond Relat. Mater.* 15, 761 (2006).
60. Wangfuengkanagul N., Chailapakul O.: *Talanta* 58, 1213 (2002).
61. Terashima C., Rao T. N., Sarada B. V., Kubota Y., Fujishima A.: *Anal. Chem.* 75, 1564 (2003).
62. Sarada B. V., Rao T. N., Tryk D. A., Fujishima A.: *Anal. Chem.* 72, 1632 (2000).
63. Batchelor-McAuley C., Banks C. E., Simm A. O., Jones T. G. J., Compton R. G.: *Analyst* 131, 106 (2006).
64. Ivandini T. A., Rao T. N., Fujishima A., Einaga Y.: *Anal. Chem.* 78, 3467 (2006).
65. Ivandini T. A., Sarada B. V., Terashima C., Rao T. N., Tryk D. A., Ishiguro H., Kubota Y., Fujishima A.: *J. Chromatogr., B* 791, 63 (2003).
66. Boonsong K., Chuanuwatanakul S., Wangfuengkanagul N., Chailapakul O.: *Sens. Actuators, B* 108, 627 (2005).
67. Ngamukot P., Charoenraks T., Chailapakul O., Motomizu S., Chuanuwatanakul S.: *Anal. Sci.* 22, 111 (2006).
68. Rao T. N., Yagi I., Miwa T., Tryk D. A., Fujishima A.: *Anal. Chem.* 71, 2506 (1999).
69. Suryanarayan V., Zhang Y., Yoshihara S., Shirakashi T.: *Electroanalysis* 17, 925 (2005).
70. Suffredini H. B., Santos M. C., De Souza D., Codognoto L., Homem-de-Mello P., Honorio K. M., da Silva A. B. F., Machado S. A. S., Avaca L. A.: *Anal. Lett.* 38, 1587 (2005).
71. Rao T. N., Loo B. H., Sarada B. V., Terashima C., Fujishima A.: *Anal. Chem.* 74, 1578 (2002).
72. Ivandini T. A., Honda K., Rao T. N., Fujishima A., Einaga Y.: *Talanta* 71, 648 (2007).
73. Ivandini T. A., Sarada B. V., Rao T. N., Fujishima A.: *Analyst* 128, 924 (2003).
74. Bouvrette P., Hrapovic S., Male K. B., Luong J. H. T.: *J. Chromatogr., A* 1103, 248 (2006).
75. Codognoto L., Machado S. A. S., Avaca L. A.: *Diamond Relat. Mater.* 11, 1670 (2002).
76. Koppang M. D., Witek M., Blau J., Swain G. M.: *Anal. Chem.* 71, 1188 (1999).
77. Witek M. A., Swain G. M.: *Anal. Chim. Acta* 440, 119 (2001).
78. Sarada B. V., Rao T. N., Tryk D. A., Fujishima A.: *Chem. Lett.* 1999, 1213.
79. Rao T. N., Sarada B. V., Tryk D. A., Fujishima A.: *J. Electroanal. Chem.* 491, 175 (2000).
80. Preechaworapun A., Chuanuwatanakul S., Einaga Y., Grudpan K., Motomizu S., Chailapakul O.: *Talanta*

- 68, 1726 (2006).
81. Wangfuengkanagul N., Siangproh W., Chailapakul O.: *Talanta* 64, 1183 (2004).
 82. Tretepvijit S., Chuanuwatanakul S., Einaga Y., Sato R., Chailapakul O.: *Anal. Sci.* 21, 531 (2005).
 83. Tretepvijit S., Preechaworapun A., Praphairaksit N., Chuanuwatanakul U., Einaga Y., Chailapakul O.: *Talanta* 68, 1329 (2006).
 84. Charoenraks T., Chuanuwatanakul S., Honda K., Yamaguchi Y., Chailapakul O.: *Anal. Sci.* 21, 241 (2005).
 85. Ivandini T. A., Sarada B. V., Terashima C., Rao T. N., Tryk D. A., Ishiguro H., Kubota Y., Fujishima A.: *J. Electroanal. Chem.* 521, 117 (2002).
 86. Zhao G. H., Qi Y., Tian Y.: *Electroanalysis* 18, 830 (2006).
 87. Wu J., Lei C. X., Yang H. F., Wu X. M., Shen G. L., Yu R. Q.: *Sens. Actuators, B* 107, 509 (2005).
 88. Spataru N., Sarada B. V., Tryk D. A., Fujishima A.: *Electroanalysis* 14, 721 (2002).
 89. Granger M. C., Witek M., Xu J., Wang J., Hupert M., Hanks A., Koppang D., Butler J. E., Lucazeau G., Mermoux M., Strojek J. W., Swain G. M.: *Anal. Chem.* 72, 3793 (2000)..

J. Musilová, J. Barek, and K. Pecková (*Charles University in Prague, Faculty of Science, Department of Analytical Chemistry, UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry*): **The Use of Boron-Doped Diamond Film Electrodes for Detection of Organic Compounds**

The use of the title electrodes in electroanalysis of organic compounds is reviewed. The electrodes have gained popularity in a variety of electrochemical applications such as electrochemical sensors employed in voltammetric or liquid flow methods (HPLC, flow injection analysis, capillary electrophoresis). Due to their excellent properties, they are useful also in measurements under extreme conditions or in bioelectrochemical applications. The review summarizes the results obtained in the last decade.