

SÚBORY MIKROELEKTROD S INTERAGUJÚCIMI DIFÚZNymi VRSTVAMI: VOLTAMPÉROMETRICKÉ APLIKÁCIE

PETER TOMČÍK^a, DUŠAN BUSTIN^a
a VLADIMÍR TVAROŽEK^b

^aKatedra analytickej chémie, Chemickotechnologická fakulta, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, ^bKatedra mikroelektroniky, Elektrotechnická fakulta, Slovenská technická Univerzita, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: tomcik@cvt.stuba.sk

Došlo dňa 8.II. 1999

Kľúčové slová: voltampérometria, súbory mikroelektrod

Obsah

1. Úvod
2. Detektory HPLC na báze IDA mikroelektrod
3. Elektrochemická rozpúšťacia voltampérometria reverzibilných látok so samoindukovaným redox cyklovaním
 - 3.1. Princíp metódy SSV
 - 3.2. Obmedzenia metódy SSV a parametre ovplyvňujúce jej detekčný limit
4. Záver

1. Úvod

Súbory mikroelektrod s interagujúcimi difúznymi vrstvami a ich geometricky dokonalejšie typy interdigitované súbory mikroelektrod (IDA) sú veľmi perspektívne produkty pohodlnej, avšak vysoko efektívnej mikrofotolitografickej technológie, používanej pri výrobe mikroelektronických planárnych komponentov. Sú vhodné najmä ako senzory na rýchle, citlivé, a hlavne vysoko selektívne stanovenia látok v elektroanalytickej chémii. Sú zložené z najmenej dvoch súborov elektrodových segmentov širokých niekoľko mikrometrov, ktoré sú oddelené medzerami približne rovnakých rozmerov. Výhodnou vlastnosťou týchto elektrod, ktorú sme podrobne opísali v tomto časopise¹, je ich schopnosť znásobiť redox prúdy elektrochemicky reverzibilných systémov v dôsledku redox cyklovania, ku ktorému dochádza na navzájom susediacich segmentoch oboch súborov polarizovaných vhodným potenciálom. Ďalšou vlastnosťou IDA mikroelektrod je možnosť na jednom segmente generovať látku a na druhom ju detegovať podobne, ako je to pri rotačnej diskovej elektróde s prstencom (RRDE). Efektívnosť tohto transportu, ktorý sa deje výlučne difúziou (zberná účinnosť) je však v porovnaní s RRDE oveľa vyššia, a závisí od geometrického usporiadania mikroelektrod v IDA súbore. Na polarizáciu sa využíva bipotenciostat (resp. multipotenciostat), zariadenie ktoré zatial nepatrí do bežného

vybavenia elektrochemického laboratória. Istú limitáciu predstavuje použiteľnosť len v prípade reverzibilnej alebo kvázireverzibilnej elektrodovej reakcie, ktorá musí navyše prebiehať v neagresívnom prostredí. Ukázalo sa, že pH musí byť od 3 do 11, aby nedošlo k poškodeniu elektrody. Určité možnosti pri prekonávaní týchto obmedzení sú v modifikácii elektrodového povrchu rôznymi mediátormi.

2. Detektory HPLC na báze IDA mikroelektrod

Krátku časovú odozvu a prúd zbavený nežiadúcej kapacitnej zložky IDA mikroelektrod možno využiť pri ampérometrickej detekcii v prietokových systémoch. Tento spôsob detekcie je veľmi populárny a často sa používa pri stopových analýzach organických látok kvôli svojej citlivosti, vysokej selektivitě^{2,3} a v prípade mikroelektrody aj malými nárokmi na množstvo základného elektrolytu. V posledných rokoch sa začali používať série samostatne potenciostatovateľných elektrod⁴⁻⁹. Keďže pri týchto typoch mikroelektrod nedochádzalo k interakcii difúzných vrstiev, pristúpilo sa k mikroelektrodovým súborom s tesným usporiadaním¹⁰⁻¹². Najjednoduchším typom elektrochemického detektora pri stanovení katecholamínov bola tzv. dvojité obdĺžniková elektróda (DRE)^{2,3}. Jednou z výhod DRE je schopnosť redukovat nežiaduci vplyv interferentov. Keď sa nežiadúce látky ireverzibilne oxidujú na jednej elektróde DRE, chromatogram získaný pomocou druhej elektródy DRE, ktorej potenciál je fixovaný na negatívnejšej hodnote než potenciál prvej, neobsahuje píky interferujúcich látok. Táto situácia je prakticky rovnaká aj pre IDA mikroelektrody^{13,25}, s tým rozdielom, že geometria IDA mikroelektrod umožňuje dosiahnuť omnoho vyššie zberné účinnosti a znásobiť prúdovú odozvu redox cyklovaním. Zosilnenie signálu má za následok zvýšenie selektivity. Selektívna detekcia katecholamínov je veľmi potrebná, pretože vzorky biologických materiálov^{26,27} obsahujú veľa interferentov ako sú kyselina L-askorbová (AA), kyselina močová (UA) a metabolity katecholamínov kyselinu dihydroxyfenyloctovú (DOPAC) a kyselinu homovanilínovú (HVA). Je dôležité eliminovať nežiaduci vplyv týchto látok na citlivosť stanovenia.

Zberné účinnosti pre katecholamíny sú zhruba rovné 0,53-0,56. Zberné účinnosti interferentov sú malé v dôsledku ich ireverzibility, preto sa píky katecholamínov na chromatograme stávajú dominantné.

Prúd IDA mikroelektrody málo závisí od prietokovej rýchlosti. Ukázalo sa, že ustálený prúd v systéme pri použití IDA elektrody, závisí len od tretej odmocniny prietoku^{28,32}. Ak má IDA detektor medzeru veľkú okolo 1 µm, prúd je nezávislý od prietoku. Ďalšie možnosti zlepšenia medze stanoviteľnosti a zvýšenia selektivity prináša použitie uhlíkových IDA mikroelektrod³³⁻³⁷. Uhlíkovú IDA mikroelektrodu treba však pred meraním upraviť, aby sa zabezpečila reverzibilná odozva katecholamínov³⁸⁻⁴³. Najčastejšie sú elektrochemické úpravy, lebo nevyžadujú zvláštne vybavenie a sú relatívne najmenej náročné. Katecholamíny sa môžu selektívne detegovať použitím takto upravenej uhlíkovej elektrody aj za prítomnosti

kyseliny L-askorbovej, ktorá je veľmi známym interferentom v biologických vzorkách. Nevýhodou elektrochemickej úpravy je zvýšenie kapacitného prúdu a zúženie potenciálového rozsahu.

Ak sa použije uhlíková IDA mikroelektroda so súčtom šírky segmentu a medzery $2\ \mu\text{m}$ a s niekoľko sto pásmi mikroelektroódových segmentov, môže sa zberná účinnosť zvýšiť až na 70 %. Prúd je nezávislý od prietoku aj pri prietokoch okolo $1\ \text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Vďaka vysokému stupňu redox cyklovania a malému zvyškovému prúdu ($0,1\ \text{pA}$) možno dosiahnuť detekčný limit okolo $1\cdot 10^{-11}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Pri dávkovaní $5\ \mu\text{l}$ to predstavuje množstvo 5 fg resp. 32 amol dopamínu. Zmenšením objemu elektrochemickej cely možno stanoviť dopamín aj keď je koncentrácia kyseliny askorbovej 30 krát väčšia ako dopamínu^{44,45}. IDA mikroelektrody teda odstraňujú nevýhody elektrochemickej detekcie, ako napríklad možnosť elektrochemickej reakcie viacerých látok na elektróde⁷³ a vysoký prúd pozadia. Elektrochemická detekcia je tak rýchlejšia ako napr. fluorescenčná detekcia založená na derivatizácii s 1,2 difenyletyléndiamínom (DPE), ktorá vyžaduje dlhý reakčný čas⁷⁴⁻⁷⁶ a iné operácie⁷⁷ podobne ako chemiluminiscenčná detekcia⁷⁸⁻⁸⁰.

3. Elektrochemická rozpúšťacia voltampérometria reverzibilných látok so samoindukovaným redox cyklovaním

Najnižší detekčný limit zo všetkých elektroanalytických metód má elektrochemická rozpúšťacia analýza^{46,51} (ERA). Môže sa použiť pri stanovení kovových iónov a halogenidov vo vode, potravinách, biologických tekutinách a vo vzorkách životného prostredia⁵²⁻⁶⁰. Detekčný limit elektrochemickej rozpúšťacej analýzy je 10^{-10} až $10^{-11}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. ERA môže byť však použitá iba pri stanovení určitých látok. Ide hlavne o niektoré druhy kovových iónov, halogenidy, alebo adsorptívne organické látky za použitia špeciálnych techník ako sú chemická modifikácia povrchu elektródy alebo tvorba adsorptívnych komplexov⁶¹⁻⁶⁵. V cit.⁶⁶ je opísaná tzv. zástupná elektrochemická rozpúšťacia analýza (SSV), ktorou sa dajú stanoviť také látky, ktorých stanovenie metódou ERA je znemožnené najčastejšie z dôvodu rozpustnosti oboch foriem elektrochemického systému.

3.1. Princíp metódy SSV

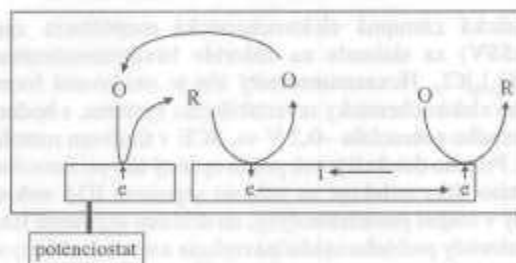
Samoindukované redox cyklovanie, ktoré bolo opísané pri vysvetľovaní interakcie difúzných vrstiev dvoch blízko ležiacich elektród, môže prebiehať aj v dvojčlánkovom usporiadaní (obr. 1). Pri tomto usporiadaní experimentu sa dvojica samostatne polarizovateľných segmentov tvoriacich IDA mikroelektrodu umiestnila v jednom článku a makroelektroda v druhom článku. Jedna z dvojice mikroelektrod sa prepojila vodičom s makroelektrodou. V tomto systéme sa náboj vytvorený samoindukovaným redox cyklovaním v ľavom článku prenáša na elektrochemickú reakciu úplne inej (zástupnej) látky v pravom článku.

V prípade uvedenom na obr. 1 sa na ľavej mikroelektrode analyzuje oxidovaná forma redox systému. Redox cyklovanie na pravom segmente IDA mikroelektrody môže v pravom článku vyvolať premenu zástupnej látky na tuhú zlú-

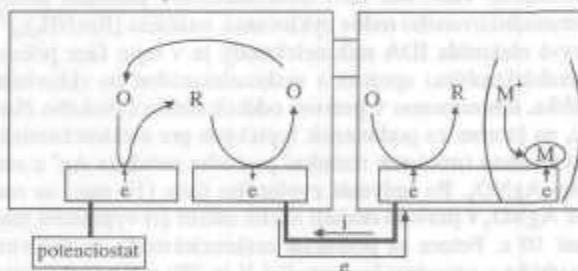
čeninu, ktorá sa vylúči na elektróde. Tento proces sa volá predelektrolýza a trvá ľubovoľný čas, ktorý určí experimentátor. Množstvo zástupnej látky vylúcenej počas predelektrolýzy na makroelektrode v pravom článku sa stanoví jeho elektrochemickým rozpustením, tak ako je pri elektrochemickej rozpúšťacej analýze obvyklé. Pretože množstvo zástupnej látky vylúcenej na makroelektrode v pravom článku je pri rovnakých experimentálnych podmienkach (napr. čas predelektrolýzy) určené najmä koncentráciou oxidovanej formy látky v ľavom článku, je rozpúšťací pík zástupnej látky použiteľný na jej stanovenie. Termín zástupná elektrochemická rozpúšťacia analýza je v tomto prípade odvodený od toho, že sa pri predelektrolýze namiesto analyzovanej látky vylučuje zástupná látka⁶⁶⁻⁶⁷.

V prípade katodickej SSV (cit.⁶⁷) sa analyzovala redukovaná forma bromidu ferocenylmetyltrimetylammónneho. Ako

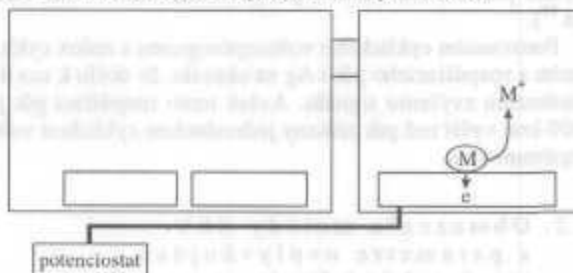
a Samoindukujúce redox cyklovanie



b Predelektrolýza



c Elektrochemická rozpúšťacia analýza (ERA)



Obr. 1. Schematický diagram samoindukovaného redox cyklovania a zástupnej elektrochemickej rozpúšťacej analýzy⁶⁶: a - mechanizmus samoindukovaného redox cyklovania, mikro a makroelektroda sú ponorené v tom istom roztoku, b - samoindukované redox cyklovanie v dvojčlánkovom systéme, c - rozpúšťanie nahromadeného kovu na makroelektrode

zástupný elektrolyt sa použil jodid v spojitosti so striebornou elektródou. Pri predelektrolýze sa na nej usadzuje AgI, ktorý v ďalšej fáze pokusu poskytuje katodický rozpúšťací pík pri potenciáli -0,2 V vs. SCE. Potenciál ľavej elektródy (obr. 1) pri predelektrolýze sa fixoval na hodnote 0,55 V vs. SCE. Strieborná elektróda sa polarizovala od 0,25 V do -0,4 V vs. SCE. Ak je koncentrácia jodidu $1 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, rozpúšťací pík je tým väčší čím dlhšie čas elektrolýzy. V neprítomnosti ferocénu nevzniká žiadny rozpúšťací pík ani pri desaťminútovej predelektrolýze. Porovnaním náboja, ktorý prebehol pri predelektrolýze s redox cyklovaním s nábojom, ktorý prebehol pri rozpúšťaní AgI sa však zistilo, že coulombická účinnosť konverzie redukcie ferocénu na vylučovanie AgI bola pri 10 minútovej predelektrolýze len 3,2 %, čo je primárne na získanie vysokej citlivosti. Zvýšením koncentrácie jodidových iónov na $1\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ sa zvyšuje „coulombická účinnosť“ na takmer 100 %. Pri SSV ferocénu sa dosiahol signál 464 krát väčší ako signál, získaný pri cyklickej voltampérometrii.

Anodická zástupná elektrochemická rozpúšťacia analýza (ASSV) sa skúmala na chloride hexaaminrutenitom $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Hexaaminrutenitový ión je oxidovaná forma typického elektrochemicky reverzibilného systému, s hodnotou redoxného potenciálu -0,2 V vs. SCE v tlmivom roztoku pri pH 4. Pri jeho detekcii je tok prúdu opačný ako pri ferocéne. Keď sa táto látka redukuje na jednom segmente IDA mikroelektrody v stupni predelektrolýzy, na druhom segmente IDA mikroelektrody prebieha oxidačná reakcia a strieborné ióny sa vylučujú na uhlíkovej makroelektrode⁶⁴.

Na jednej elektróde (generátore) prebieha pri potenciáli -0,4 V redukcia $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ na $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Na druhej (kolektore) elektróde IDA mikroelektrody prebieha proces samoindukovaného redox cyklovania, oxidácia $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Pravá elektróda IDA mikroelektrody je v tejto fáze pokusu (predelektrolýza) spojená s makroelektrodou zo sklovitého uhlíka, umiestnenou v pravom oddieli elektrolytického článku, na ktorom za podmienok typických pre elektrochemickú akumuláciu (miešanie roztoku) prebieha redukcia Ag^+ z roztoku AgNO_3 . Po uplynutí zvoleného času (10 min) sa roztok AgNO_3 v pravom oddieli nechá ustátiť pri vypnutom miešaní 10 s. Potom sa potenciál makroelektrody zo sklovitého uhlíka z pôvodnej hodnoty 0,4 V (o 200 mV negatívnejšej než je redox potenciál $^{66} [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$) polarizuje od -0,4 V do +0,5 V vs. SCE polarizačnou rýchlosťou $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Rozpúšťací pík striebra vznikol pri potenciáli 0,35 V vs. SCE (cit.⁶⁶).

Porovnaním cyklického voltampérogramu s redox cyklovaním a rozpúšťacieho píku Ag sa ukázalo, že došlo k cca 80 násobnému zvýšeniu signálu. Avšak tento rozpúšťací pík je 2500 krát vyšší než pík získaný jednoduchou cyklickou voltampérometriou.

3.2. Obmedzenia metódy SSV a parametre ovplyvňujúce jej detekčný limit

Pri stanovení chloridu hexaaminrutenitého sa použila makroelektroda so sklovitým uhlíkom, ktorá má široký potenciálový rozsah aj v katodickej aj anodickej oblasti. Jej výhodou je aj v tom, že ióny Ag^+ sa na jej povrchu môžu vylučovať

reverzibilne. Vhodné sú aj iné elektródy, napr. visíaca ortuťová elektróda. Namiesto strieborných iónov sa tiež môžu použiť ióny Hg^{2+} . Výhodné sú najmä z potenciálového hľadiska, avšak problémy môžu nastať vtedy, ak sa v roztoku nachádzajú rôzne anióny, ktoré tvoria s Hg^{2+} komplexy⁶⁸.

Optimálny priemer makroelektrody z hľadiska kapacitného prúdu je okolo 1 mm. Koncentrácia Ag^+ je tiež dôležitým faktorom v znižovaní detekčného limitu metódy SSV. Ak je koncentrácia Ag^+ rovnaká, alebo nižšia ako je koncentrácia analyzovanej látky vo vzorke, coulombická účinnosť je omnoho menšia ako 100 %, pretože akumulácia strieborných iónov sa stane rýchlosťou určujúcim stupňom. Vtedy sa nemôže odobrať celý náboj vyvolaný redox cyklovaním počas predelektrolýzy⁶⁸. Ukázalo sa, že coulombická účinnosť prenosu náboja je vysoká vtedy, ak je koncentrácia zástupnej látky 1000 krát vyššia ako stanovovanej. V prípade katodickej SSV (cit.⁶⁷) stačí len 10 násobný prebytok zástupnej látky.

Ak je polarizačná rýchlosť rozpúšťania zástupnej látky vysoká, rozpúšťací pík je veľký^{69,70}. Avšak nulová línia sa vychýli a je ťažké rozpustiť všetko striebro nahromadené na elektróde lineárnym potenciálovým nárastom. Je tiež nemožné použiť extrémne pomalú polarizačnú rýchlosť, pretože sa deponuje neželateľné množstvo striebra, ktoré sa nachádza pri negatívnejších potenciáloch rozpúšťacieho procesu. Obe limity uspokojuje hodnota $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Za začiatkový potenciál pri rozpúšťaní sa volila hodnota potenciálu generátorového hrebeňa IDA mikroelektrody pri predelektrolýze⁷¹.

Touto metódou možno stanoviť dopamín na nanomólovej úrovni⁷². Detekčný limit pri SSV je nižší ako pri použití IDA mikroelektrody v generátorovo-zbernom móde, ale oveľa vyšší ako pri stanovení chloridu hexaaminrutenitého. Možnosť zlepšenia citlivosti môže byť v použití zlatej, alebo uhlíkovej IDA mikroelektrody.

5. Záver

V tomto prehľadnom článku sme opísali voltampérometrické využitie interdigitovaných súborov mikroelektrod v analytickej chémii. Tieto elektrochemické senzory sa môžu použiť na stanovenie rozličných analytů z takých oblastí ako je medicína, biochémia, potravinárstvo a kontrola životného prostredia. Pomocou nich sa v spojení s vysokoúčinnou kvapalinovou chromatografiou môžu rýchlo a citlivo detegovať elektrochemicky reverzibilné látky, ktoré obsahujú telové tekutiny (neurotransmittery). Analýzu takýchto vzoriek veľmi sťažuje prítomnosť interferentů ktoré predstavujú ireverzibilné elektrochemické systémy. Použitím IDA mikroelektrody možno vplyv interferentů odfiltrovať, a to vhodnou polarizáciou segmentů. Ďalšie zvýšenie potrebnej selektivity pri týchto stanoveniach možno dosiahnuť zmenšením analyzovaného objemu, čo vyžaduje mikrosenzor. Vďaka mikrofotolitografickej technológii je jeho výroba nenáročná.

Realizácia prenosu redox cyklovania do druhej elektrochemickej nádoby predstavuje nový fenomén pri elektroanalytických experimentoch. Za predpokladu, že stanovovaná látka je elektrochemicky reverzibilná možno pri optimalizácii podmienok experimentu citlivo a selektívne stanovovať látky, ktoré sa nemôžu akumulovať pri klasických experimentoch elektrochemickej rozpúšťacej analýzy s nahromadením.

LITERATÚRA

1. Tomčík P., Jursa S., Bustín D., Tvarožek V.: Chem. Listy 92, 626 (1998).
2. Johnson P. E., Weber S. G., Wightman R. M., Shoup R. E., Krull I. S.: Anal. Chim. Acta 180, 187 (1986).
3. Matsue T., Aoki A., Uchida I.: Redox Chemistry and Interfacial Behavior of Biological Molecules, str. 457. Plenum, New York 1988.
4. Lunte C. E., Kissinger P. T., Shoup R. E.: Anal. Chem. 57, 1141 (1985).
5. Roston D. A., Shoup R. E., Kissinger P. T.: Anal. Chem. 54, 1417 A (1982).
6. Shea T. V., Bard A. J.: Anal. Chem. 59, 2101 (1987).
7. Belanger D., Wrighton M. S.: Anal. Chem. 59, 1426 (1987).
8. Matsue T., Aoki A., Ando E., Uchida I.: Anal. Chem. 62, 407 (1990).
9. Fosdick L. E., Anderson J. L.: Anal. Chem. 58, 2481 (1986).
10. Moldoveanu S., Anderson J. L.: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 185, 239 (1985).
11. Filinovsky V. V.: Electrochim. Acta 25, 239 (1980).
12. Cope D. K., Tallman D. E.: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 188, 21 (1985).
13. Anderson J. L., Ou T. Y., Moldoveanu S.: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 196, 213 (1985).
14. Ou T. Y., Moldoveanu S., Anderson J. L.: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 247, 1 (1988).
15. Hepel T., Osteryoung J.: J. Electrochem. Soc. 133, 752 (1986).
16. Matsue T., Aoki A., Abe T., Uchida I.: Chem. Lett. 133, 1 (1989).
17. Takahashi M., Morita M., Niwa O., Tabei H.: J. Electroanal. Chem. 335, 653 (1992).
18. Matsue T.: Trends Anal. Chem. 12, 100 (1993).
19. Bixler J. W., Bond A. M.: Anal. Chem. 58, 2859 (1986).
20. Khoo S. B., Gunasingham H., Ang K. P., Tay B. T.: J. Electroanal. Chem. 216, 115 (1987).
21. Meshi P. L., Johnson D. C.: Anal. Chem. 58, 2859 (1980).
22. Claudill W. L., Howell J. O., Wightman R. M.: Anal. Chem. 54, 2532 (1982).
23. Magee L. J. Jr., Osteryoung J.: Anal. Chem. 62, 2625 (1990).
24. Stojanović K. S., Bond A. M.: Anal. Chem. 62, 2692 (1990).
25. Aoki A., Matsue T., Uchida I.: Anal. Chem. 62, 2206 (1990).
26. Adams S. R. N.: Anal. Chem. 48, 1126A (1976).
27. Wightman R. M., May L. J., Michael A. C.: Anal. Chem. 60, 769 A (1988).
28. Moldoveanu S., Anderson J. L.: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 175, 67, (1984).
29. Weber S. G.: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 145, 1 (1983).
30. Mayer S. G., Banta M. C., Lantz P., M. Posey F. A.: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 30, 345 (1971).
31. Weber S. G., Purdy W. C.: Anal. Chim. Acta 700, 531 (1978).
32. Aoki K., Tokuda K., Matsuda H.: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 217, 33 (1987).
33. Niwa O., Tabei H.: Anal. Chem. 66, 285 (1994).
34. Niwa O., Morita M.: Anal. Chem. 68, 355 (1996).
35. Sreenivas G., Ang S. S., Fritsch J., Brown W. D., Gerhardt G. A., Woodward D. S.: Anal. Chem. 68, 1858 (1996).
36. Tabei H., Takahashi M., Hosino S., Niwa O., Horiuchi T.: Anal. Chem. 66, 3500 (1994).
37. Niwa O., Tabei H., Solomon B. P., Xie T., Kissinger P. T.: J. Chromatogr. B 670, 21 (1995).
38. Ewing A. G., Dayton M. A., Wightman R. M.: Anal. Chem. 53, 1842 (1981).
39. Saraceno R. A., Ewing A. G.: Anal. Chem. 60, 2016 (1988).
40. Ponchon J. L., Cespuglio R., Gonon F., Jouvét M.: Anal. Chem. 57, 1483 (1979).
41. Gonon F., Buda M., Cespuglio R., Jouvét M., Pujol J. F.: Nature 256, 902 (1980).
42. Poon M., McCreery R. L.: Anal. Chem. 58, 2745 (1986).
43. Zhang H., Coury L. A. Jr.: Anal. Chem. 65, 1552 (1993).
44. Morita M., Longmire M. L., Murray R. W.: Anal. Chem. 60, 2770 (1988).
45. Niwa O., Morita M., Tabei H.: Sens. Actuators, B 13, 558 (1993).
46. Smyth W. F.: *Voltametric Determination of Molecules of Biological Significance*. Wiley, Chichester 1982.
47. Bard A. J., Faulkner L. R.: *Electrochemical Methods*. Wiley, New York 1980.
48. Kissinger P. T., Heinemann W. R.: *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. Marcel Dekker, New York 1984.
49. Parry E. P., Osteryoung R. A.: Anal. Chem. 37, 1634 (1965).
50. Flato J. B.: Anal. Chem. 44, 75 A (1972).
51. Fleischmann M., Pons S., Rolison D. R., Schmidt P. P.: *Ultramicroelectrodes*. Datatech System, Morganton 1987.
52. Florence T. M. J.: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 35, 237 (1972).
53. Florence T. M. J.: Anal. Chim. Acta 747, 73 (1982).
54. Anderson L., Jagner D., Josephson M.: Anal. Chem. 54, 1371 (1982).
55. Sadana R. S.: Anal. Chem. 55, 304 (1983).
56. Kinard J.: Anal. Lett. 10(14), 1147 (1977).
57. Hu A., Dessy R. E., Graneil A.: Anal. Chem. 55, 320 (1983).
58. Schiefer G. W., Blaedel W. J.: Anal. Chem. 50, 99 (1978).
59. Figura P., McDuffie B.: Anal. Chem. 57, 120 (1979).
60. van den Berg C. M. G.: Anal. Lett. 17, 2141 (1984).
61. van den Berg C. M. G., Jacinto G. S.: Anal. Chim. Acta 277, 129 (1988).
62. Wang J., Varughese K.: Anal. Chim. Acta 799, 185 (1987).
63. Wang J., Farias P. A. M., Mahmoud J. S.: Anal. Chim. Acta 777, 215 (1985).
64. van den Berg C. M. G.: Analyst 114, 1527 (1989).
65. Moreira J. C., Zhao R., Fogg A. G.: Analyst 775, 1561 (1990).
66. Horiuchi T., Niwa O., Morita M., Tabei H.: Anal. Chem. 64, 3206 (1992).
67. Horiuchi T., Niwa O., Morita M., Tabei H.: Denki Kagaku 60 (12), 1130 (1992).
68. Horiuchi T., Niwa O., Tabei H.: Anal. Chem. 66, 1224 (1994).

69. Kolb D. M., Przasnysky M., Gerischer H.: J. Electroanal. Chem. 54, 24(1974).
70. Morcos I.: J. Electroanal. Chem. 66, 250 (1975).
71. Aoki K., Morita M., Niwa O., Tabei H.: J. Electroanal. Chem. 256, 269 (1988).
72. Niwa O., Morita M., Tabei H.: Electroanalysis 3, 163 (1991).
73. Kehr J.: J. Chromatogr. 661, 143 (1994)
74. Mitsui A., Nohta H., Ohkura Y.: J. Chromatogr. 344, 61 (1985).
75. Nohta H., Mitsui A., Ohkura Y.: J. Chromatogr. 380, 229 (1986).
76. Nohta H., Mitsui A., Umegae I., Ohkura Y.: Biomed. Chromatogr. 2, 9 (1987).
77. Nohta H., Yamaguchi E., Ohkura Y., Watanabe H.: Chromatogr. 467, 231 (1989).
78. Mellbin G.: J. Liq. Chromatogr. 6, 1603 (1983).
79. Kobayashi S., Sekino J., Honda K., Imai K.: Anal. Biochem. 772,99(1981).
80. Higashidate S., Imai K.: Analyst 117, 1863 (1992).

P. Tomčík^a, D. Bustin^a, and V. Tvarožek^b (^a*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, Bratislava*, ^b*Department of Microelectronics, Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic*): **Microelectrode Arrays with Interacting Diffusion Layers: Voltammetric Applications**

The review deals with the voltammetric application of interdigitated array (IDA) microelectrodes. They can be used as powerful HPLC detectors for analysis of biological samples. In this case a high selectivity is needed because of significant interference of metabolites. The current of the collector segment of IDA array does not include the undesirable background current because interfering metabolites are irreversibly oxidized in the generator segment and are not transported to the collector. High sensitivity is attained with current amplified by redox cycling which can also be realized in a double cell arrangement. This phenomenon enables stripping analysis applications to species which cannot be stripped from the electrode in a classic voltammetric experiments.