

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Jana Vosáhllová

Vliv koncentrace bóru na elektrochemické vlastnosti bórem dopovaných  
diamantových elektrod v elektroanalýze

The influence of boron concentration on electroanalytical performance of  
boron-doped diamond electrodes

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Karolina Pecková, Ph.D.

Praha 2013

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením projektu GAUK 684213 a výzkumného záměru MSM0021620857.

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 29. května 2013

Předmětová hesla : analytická chemie  
elektrochemie  
organické sloučeniny

Klíčová slova : 2-aminobifenyl  
bórem dopovaná diamantová filmová elektroda  
cyklická voltametrie  
diferenční pulzní voltametrie  
potenciálové okno

Především bych chtěla poděkovat RNDr. Karolině Peckové, Ph.D. za odborné vedení, dobré rady, ochotu a trpělivost. Dále bych tímto poděkovala celému osazenstvu laboratoře 112 za příjemný kolektiv. A samozřejmě děkuji své rodině a známým za podporu během studia.

## Abstrakt

Tato práce je věnována studiu vlivu koncentrace bóru v bórem dopovaných diamantových (BDD) filmech na jejich vybrané elektrochemické vlastnosti. V rámci studie byly studovány filmy připravené v Oddělení funkčních materiálů Fyzikálního ústavu Akademie věd České republiky, které byly připraveny metodou chemické depozice par s mikrovlnným ohřevem. BDD byl deponován na křemíkovou podložku a variabilita koncentrace bóru byla zajištěna v plynné fázi poměrem B/C v rozmezí 500 ppm - 8000 ppm. Pro charakterizaci připravených BDD filmů byla použita cyklická voltametrie redoxních systémů  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  a  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ . Bylo prokázáno, že anodická oxidace BDD vložení potenciálu + 2,4 V v kyselém prostředí vede ke stabilizaci quasireverzibilní odezvy těchto redoxních systému. Bylo také prokázáno, že koncentrace bóru má vliv na šířku potenciálového okna elektrod ve vybraných základních elektrolytech – v katodické oblasti se potenciálové okno s rostoucí koncentrací zužuje; v anodické oblasti je tento trend také přítomen, i když není natolik průkazný. Dále byla použita diferenční pulzní voltametrie pro zjištění vlivu koncentrace bóru na parametry píku 2-aminobifenyly. Výška píku a citlivost stanovení roste s rostoucí koncentrací bóru v BDD filmu.

## Abstract

This work aims at the investigation of the influence of boron concentration in boron doped diamond (BDD) thin films on their electrochemical performance in electroanalysis. BDD thin films used in this work were prepared in Department of Functional Materials, Institute of Physics AS CR. BDD films were prepared by microwave plasma-assisted chemical vapor deposition. Films were deposited on silicon wafers and the concentration of boron was introduced by variable B/C ratio in the gas phase in the range from 500 ppm to 8000 ppm. Redox systems  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  and  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$  were used for characterization of the BDD films by cyclic voltammetry. It has been proven that the anodic oxidation of BDD thin films at the potential of + 2,4 V in acidic solution stabilizes the quasireversible response of these redox systems. Further, the potential window at the cathodic side is shorter with increasing boron concentration for selected supporting electrolytes; on the anodic side this effect is also present, but not that specific. The performance of BDD thin films on electroanalysis was tested with 2-aminobiphenyl as model compound. Using differential pulse voltammetry for its determination. Peak height and sensitivity increases with increasing concentration of boron in BDD thin film.

## Obsah

1. Úvod .....	9
1.1. Cíl práce .....	9
1.2. Vlastnosti BDD filmových elektrod .....	9
1.3. Příprava bórem dopovaných diamantových elektrod .....	10
1.3.1. Chemická depozice par (CVD) .....	10
1.4. Charakterizace BDD filmových elektrod .....	11
1.4.1. Spektrální a mikroskopické metody .....	11
1.4.2. Elektrochemické metody .....	12
1.4.3. Jaderná reakce .....	13
2. Experimentální část .....	14
2.1. Chemikálie .....	14
2.2. Aparatura .....	14
2.2.1. BDD elektrody .....	14
2.3. Vyhodnocení výsledků .....	17
2.4. Pracovní postupy .....	17
2.4.1. Cyklická voltametrie .....	18
2.4.2. Diferenční pulzní voltametrie .....	19
3. Výsledky a diskuse .....	19
3.1. Elektrochemická charakterizace použitých elektrod .....	19
3.1.1. Optimalizace elektrochemické aktivace BDD elektrody .....	19
3.1.2. Vliv koncentrace bóru BDD elektrod a elektrochemické aktivace na potenciálové okno .....	24
3.1.3. Vliv koncentrace bóru BDD elektrod a elektrochemické aktivace na charakteristiky vybraných redoxních systémů .....	27
3.2. Vliv koncentrace bóru BDD elektrod na voltametrické stanovení 2-AB .....	37

3.2.1. Optimalizace mechanického a elektrochemického čištění povrchu BDD filmu mezi scany diferenční pulzní voltametrie.....	37
3.2.2. Vliv koncentrace bóru na charakteristiky signálu 2-AB při diferenční pulzní voltametrii.....	40
3.2.2. Kalibrační závislost 2-AB , mez stanovitelnosti a detekce.....	43
4. Závěr .....	45
Literatura.....	47

## Seznam zkratek

2-AB – 2-aminobifenyl

AFM – mikroskopie atomárních sil (atomic force microscopy)

BDD – bórem dopovaný diamant

BR pufr – Brittonův – Robinsonův pufr

$c$  – koncentrace

CV – cyklická voltametrie

CVD – chemická depozice par (chemical vapor deposition)

DPV – diferenční pulzní voltametrie

$E_p$  – potenciál píku

HFCVD – chemická depozice par pomocí žhaveného vlákna (hot filament-assisted CVD)

$I_A$  – proud anodického píku

$I_K$  – proud katodického píku

$LOQ$  – mez stanovitelnosti (limit of quantitation)

$LOD$  – mez detekce (limit of detection)

MPCVD – chemická depozice par pomocí mikrovlnné plasmy (micro wave plasma-assisted CVD)

pH – záporný dekadický logaritmus oxoniových iontů

SEM – rastrovací elektronová mikroskopie (scanning elektron microscopy)



## 1. Úvod

Bórem dopované diamantové (BDD) filmové elektrody se řadí do skupiny uhlíkových elektrod, které mají široké využití a jejich vlastnosti se zkoumají od začátku osmdesátých let 20. století.<sup>1,2</sup> Bórem dopovaný diamant se vyznačuje velkou mechanickou a chemickou odolností, a proto je vhodným elektrodovým materiálem. Jako většina izolátorů i diamantové filmy se pomocí vhodné příměsi chovají jako polovodiče až vodiče. BDD elektrody jsou moderním elektrodovým materiálem s velkým okruhem využití, především k analytickým účelům a environmentálním účelům při destrukci polutantů životního prostředí. BDD elektrody mohou být díky svým vlastnostem používány za extrémních podmínek – vysokého tlaku, teploty nebo v koncentrovaných roztocích kyselin a zásad.<sup>1,2</sup>

### 1.1. Cíl práce

Cílem této bakalářské práce je elektrochemická charakterizace bórem dopovaných diamantových filmů s odlišnou koncentrací bóru, nově připravených na Fyzikálním ústavu AV ČR, a studium jejich vlastností pro organickou elektroanalýzu. Vliv koncentrace bóru na elektrochemické vlastnosti BDD filmů a potenciálové okno byl studován v několika základních elektrolytech s využitím cyklické voltametrie modelových redoxních systémů  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  a  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ . Pro studium vlivu obsahu bóru na elektrochemické stanovení organických sloučenin metodou diferenční pulzní voltametrie byl vybrán 2-aminobifenyl jako modelová oxidovatelná sloučenina.

### 1.2. Vlastnosti BDD filmových elektrod

BDD filmy se začaly používat především díky svým unikátním vlastnostem, mezi které patří především chemická odolnost, průhlednost, tvrdost a biokompatibilita. BDD elektrody jsou zpravidla resistantní vůči absorpci polárních látek. Nedochází tak k pasivaci elektrodového povrchu jako u ostatních uhlíkových elektrod.<sup>1</sup> Bór je jedním z mála dopantů, díky kterému se diamant stává vodivým i za pokojových teplot.<sup>2</sup> Tento typ elektrod se mimo jiné vyznačuje širokým potenciálovým oknem (– 2 V až + 2,5 V) a možností měření jak redukčních, tak oxidačních reakcí. Ve srovnání s elektrodou ze skelného uhlíku se BDD elektroda vyznačuje menším zbytkovým proudem, šumem a malou kapacitou elektrické dvojvrstvy uprostřed potenciálového okna.<sup>2-3</sup> Katodická strana potenciálového okna je srovnatelná s oknem rtuťové elektrody. BDDFE tak může

nahradit rtuťové elektrody pro stanovení stopových koncentrací kovů.<sup>2</sup> Elektrochemické vlastnosti jsou ovlivněny mnoha faktory – koncentrací dopantu, krystalovou strukturou a jejími defekty, krystalickou orientací, množstvím grafitického uhlíku a terminací povrchu elektrody.<sup>4-5</sup> Při nízkých koncentracích bóru dochází k přenosu elektronů přes systém elektron – díra, zatímco při vysokých koncentracích je veden proud díky zvýšenému množství nečistot, především  $sp^2$  uhlíku.

### **1.3. Příprava bórem dopovaných diamantových elektrod**

#### **1.3.1. Chemická depozice par (CVD)**

Chemická depozice par je nejpoužívanější metodou přípravy dopovaných diamantových elektrod. Elektrody se připravují ve formě filmu o tloušťce až 10  $\mu\text{m}$  a o různých velikostech povrchu. Depozice spočívá v depozici uhlíku ze směsi par na zvolený podklad za vysokých tlaků a teplot. Jako podklad se nejčastěji používá křemík, ale je možné použít i jiné materiály jako molybden, wolfram, niob nebo titan.<sup>1-2, 6</sup> P-křemík je nejběžněji používán díky své strukturní podobnosti k diamantu.<sup>2</sup> Jako krystalizační centra slouží zbytky diamantové pasty, kterou se očištěný podkladový materiál před vlastní depozicí přešetří. Směs par pro chemickou depozici se většinou skládá z methanu jako zdroje uhlíku, vodíku a diboranu, jako zdroje dopantu (bóru). Zdrojem uhlíku mohou být i jiné uhlovodíky (např. směs acetonu a methanolu). Vodík ve směsi spaluje grafitický uhlík, který se může objevit ve filmu a tím ho „znehodnocuje“. Poměr obsahu plynných složek má vliv na vlastnosti BDD elektrody.<sup>3</sup> Zdrojem příměsi nemusí být pouze diboran, jsou používány i jiné sloučeniny jako trimethylbór nebo organické boráty.<sup>2</sup> Směs těchto plynů je přirozeně velmi reaktivní, proto je vhodné použít oxid boritý namísto diboranu a jako zdroj uhlíku methanol.<sup>2</sup> Obsah bóru ve filmu je srovnatelný s jeho obsahem v plynné směsi. V obou dále zmíněných metodách se tvoří radikály energetickou aktivací. Povrch filmu vyrobeného depozicí par je hydrofóbní, díky vodíkové vrstvě na jeho povrchu, vzniklé depozicí ve vodíkové atmosféře na konci depozičního procesu. Povrch může být i hydrofilní, díky navázání skupin obsahujících kyslík (ether, hydroxyl) na povrchové uhlíkové atomy BDD filmu. Tato oxidace je nejčastěji prováděna elektrochemicky, vložením kladného potenciálu v oblasti úniku základního elektrolytu.<sup>6</sup>

#### **1.3.1.1. Chemická depozice par pomocí žhaveného vlákna (HFCVD)**

Vlákno se zahřívá pomocí elektrického proudu na vysokou teplotu kolem 2100 °C. Teplota plynné směsi se pohybuje okolo 800 °C.<sup>2,3,4</sup> Tento způsob je využíván především díky relativně levné aparatuře a vzniku kvalitních filmů. Míra disociace a vznik vodíkových radikálů závisí na tvaru vlákna a charakteru proudu. Koncentrace vodíku ve velké míře ovlivňuje kinetiku reakce, protože při vysoké teplotě velmi snadno disociuje.<sup>7</sup> Disociované vodíky excitují druhou složku plynné směsi (methan, aceton) z nichž se tvoří radikály, z kterých se na podkladovém materiálu tvoří diamantový film.

#### **1.3.1.2. Chemická depozice par pomocí mikrovlnné plasmy (MPCVD)**

Metoda chemické depozice par s využitím mikrovlnné plasmy (MPCVD) byla vyvinuta v 60. letech 20. století. Využívala se například pro výrobu polovodičů.<sup>8</sup> Zdrojem mikrovlnné plasmy bývá magnetron. Výkon mikrovlnného zdroje je 1000 – 1300 W.<sup>2,3,4</sup> Výhoda této metody je vysoká účinnost depozice a poměrně malá teplota substrátu a plynu. V mikrovlnném poli vznikají elektrony s vysokou energií, které iniciují radikálové reakce ve směsi par a ta se nemusí zahřívát na vysokou teplotu. Nevýhodou této metody je malá plocha, na kterou může být BDD deponován.<sup>2, 8</sup>

### **1.4. Charakterizace BDD filmových elektrod**

Elektrochemické vlastnosti filmových elektrod závisí především na koncentraci dopantu a čistotě filmu. Níže je zmíněno několik metod, jakými lze elektrodu charakterizovat.

#### **1.4.1. Spektrální a mikroskopické metody**

Spektrální a mikroskopické metody jsou vhodné především ke sledování morfologie povrchu, odhalení povrchových defektů a zjištění čistoty diamantového filmu.<sup>4</sup>

##### **1.4.1.1. Ramanova spektroskopie**

Zařazuje se do elektromagnetických spektroskopií. Metoda využívá Ramanova rozptylu, kdy elektromagnetické záření interaguje s vibračními a rotačními stavy atomů. Rozptýlené záření má menší nebo větší vlnovou délku, než záření dopadající, která odpovídá velikosti rozdílu kvantových hladin námi zkoumaného povrchu.

Ramanova spektroskopie je velmi citlivá k amorfnímu a grafitickému uhlíku.

Typickému Ramanovu spektru monokrystalického diamantového filmu odpovídá ostrý pík při  $1332\text{ cm}^{-1}$ . Pík v menší hodnotě odpovídá extrémně malým krystalům diamantu. Absence píku kolem  $1500\text{ cm}^{-1}$  ukazuje, že v látce není obsažen žádný uhlík s hybridizací  $sp^2$ . Ramanovo spektrum polykrystalických filmů má kolem ostrého píku mnoho menších píků.<sup>2</sup>

#### **1.4.1.2. Mikroskopie atomárních sil (AFM)**

Tato technika se používá k trojrozměrnému skenování povrchů. Ke skenování se používá ostrý hrot připevněný na pružině. Většinou se nepohybuje hrotem po povrchu, ale naším materiálem, který se může pohybovat do všech směrů podle napětí pružiny.

Nevýhodou je skenování malé části povrchu. Jelikož zastoupení složek ve filmu je nerovnoměrné, nelze obraz z AFM považovat za úplnou charakteristiku filmu.<sup>4</sup>

#### **1.4.1.3. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)**

Principem této metody je interakce svazku elektronů s povrchem studovaného materiálu. Svazek elektronů se po povrchu pohybuje v řádcích.

### **1.4.2. Elektrochemické metody**

#### **1.4.2.1. Cyklická voltametrie (CV)**

Cyklická voltametrie je jednou z mnoha elektrochemických metod odvozených od polarografie. Při této metodě se na pevnou elektrodu vkládá s časem lineárně se měnící potenciál, přičemž konečný a počáteční potenciál je zpravidla stejný. Celý voltamogram můžeme rozdělit na dvě části: dopředný a zpětný scan. Cyklická voltametrie nám mimo jiné poskytuje informaci o reversibilitě reakce. Dokonale reversibilní reakce, při které dochází k výměně jednoho elektronu, by na příslušné elektrodě byla charakterizována rozdílem potenciálu katodického a anodického píku  $59\text{ mV}$  ( $\Delta E_p = 0,059\text{ V}$ ). Tohoto  $\Delta E_p$  je však dosahováno výjimečně, jelikož pevné elektrody nemají hladký atomární povrch jako elektroda rtuťová a v elektrodovém ději se uplatňují faktory jako vodivost elektrody, kinetické vlivy a adsorpce, které ovlivňují rychlost přenosu elektronu. Mezi další charakteristiky reverzibilního systému, které můžeme vyčíst z voltamogramu, patří poměr katodického a anodického proudu. Tento poměr má být při dokonale reverzibilní reakci roven jedné. Mezi známé redoxní systémy, které vyměňují jeden elektron patří například systém  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  a

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ , které byly v této práci použity. Mezi další modelové systémy patří například  $[\text{IrCl}_6]^{2-/3-}$ , které při redoxní reakci také vyměňuje jeden elektron.<sup>9</sup> Všechny tyto systémy patří na BDD elektrodách mezi tzv. „outer-sphere“ redoxní systémy, tj. systémy citlivé na stav povrchu elektrody.<sup>2</sup>

Vliv koncentrace bóru na cyklické voltamogramy některých redoxních systémů byl studován v nedávných letech.<sup>2</sup> Pro redoxní systém  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$  bylo ukázáno, že rozdíl potenciálů je větší s menším obsahem bóru v diamantovém filmu.<sup>4</sup> Při vyšší koncentraci bóru by měly být proudy píků také vyšší.<sup>4</sup> Je to způsobeno vodivými vlastnostmi bóru jako dopantu filmových elektrod. Při vyšších koncentracích dopantu jsou cyklické voltamogramy více symetrické a reakce modelových redoxních systémů se blíží reversibilním dějům.

Jak bylo zmíněno, šířka potenciálového okna závisí na kvalitě diamantového filmu. Potenciálové okno může dosáhnout až 4,4V při vysoké čistotě filmu. Bylo prokázáno, že s rostoucí koncentrací uhlíkových  $\text{sp}^2$  atomů (grafitových) se snižuje šířka potenciálového okna až na šířku běžných uhlíkových elektrod.<sup>3</sup> Elektrody, které obsahují na svém povrchu navázaný kyslík, mají potenciálové okno širší než elektrody s vodíkovým ukončením.<sup>2</sup>

### 1.4.3. Jaderná reakce

Koncentraci bóru lze určit jadernou reakcí, kdy je bór odstřelován protony ( $^{11}\text{B}(\text{p},\alpha)^8\text{Be}$ ).<sup>2</sup> K vyvolání této jaderné reakce je potřeba proton s vysokou energií, aby překonal odpuzivé Coloumbické síly jádra. K detekci alfa záření se používají různé detektory. Například scintilační, nebo plynově-ionizační detektor.

## 2. Experimentální část

### 2.1. Chemikálie

Pro přípravu základních elektrolytů byly použity následující chemikálie (čistota p.a.): KCl (Lach-Ner, Neratovice, ČR), síran sodný (Reanal, Budapešť, Maďarsko), kyselina sírová (Lach-Ner, Neratovice, ČR). Pro tlumivý Brittonův–Robinsonův roztok byly použity následující chemikálie: hydroxid sodný, kyselina boritá, kyselina fosforečná a kyselina octová. Všechny tyto chemikálie byly čistoty p.a. (Lach-Ner; Neratovice, ČR).

Pro modelové redoxní systémy byly použity tyto chemikály:  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  (Sigma-Aldrich, St. Luis, MO, USA, 98 %),  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Lach-Ner, Neratovice, ČR) s čistotou 99,0%. Deionizovaná voda (Millipore, Billerica, MA, USA), 2-aminobifenyl (Sigma-Aldrich, St. Luis, MO, USA, 97 %), methanol (Merk, Drážďany, Německo),

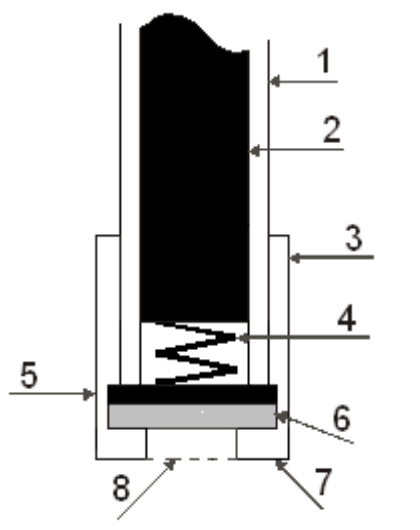
### 2.2. Aparatura

Veškerá elektrochemická měření byla prováděna na osobním, počítačem řízeném voltametrickém analyzátoru Eco-Tribo se softwarem Polar-Pro verze 5.1 (Polaro-Sensors, Praha, ČR). Měření bylo uskutečněno v tříelektrodovém zapojení, jako referentní elektroda byla použita argentchloridová elektroda ( $3 \text{ mol.l}^{-1} \text{KCl}$ ), elektroda pomocná byla platinová drátková (obě Elektrochemické detektory, Turnov, ČR) a pracovní elektrody byly různě dopované diamantové elektrody, které jsou popsány níže. Pro přesné měření pH Brittonova-Robinsonova pufru byl použit digitální pH-metr Jenway (Staffordshire, UK).

#### 2.2.1. BDD elektrody

Bylo použito šest křemíkových destiček s deponovaným BDD filmem, z toho jedna byla vyrobena průmyslově v Adamant<sup>®</sup> Technologies (La Chaux-de-Fonds, Švýcarsko). Pět destiček bylo připraveno na Fyzikálním ústavu Akademie věd České republiky v Oddělení funkčních materiálů (Ing. Václav Petrák). Diamantové filmy s různým obsahem bóru byly vyrobeny metodou chemické depozice par s mikrovlnným ohřevem (MPCVD). Jako substrát pro depozici byl zvolen p-křemík od firmy ON Semiconductor (Rožnov pod Radhoštěm, ČR), s rezistivitou cca 0,005

ohm.cm a tloušťkou 300  $\mu\text{m}$ . Rozměry křemíkových desek pro depozici byly 1 x 1 cm. Pro depozici byla použita směs methanu, vodíku a bóru v komerčně dodávaném reaktoru (1,5 kW, ASTeX, Lowell, MA, USA). Jako zdroj bóru byl použit trimethylbór. Jeho obsah v reakční směsi, tj. poměr B/C byl: 500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm, 4000 ppm a 8000 ppm. V následujícím textu je tento poměr bóru a uhlíku v reakční směsi označován jako koncentrace nebo obsah bóru v diamantovém filmu. Tloušťka deponovaného diamantového filmu byla zhruba 1  $\mu\text{m}$ . Křemíkové desky s deponovaným BDD filmem byly pro měření nařezány na čtverce o velikosti cca 0,25  $\text{cm}^2$  (viz. obrázek 3). Tyto destičky byly umísťovány do teflonového těla, které je schematicky znázorněno v obrázku 1. Geometrická aktivní plocha elektrody vymezená otvorem v šroubovacím nástavci měla velikosti 7,1  $\text{mm}^2$ , což odpovídá průměru ústí elektrody.



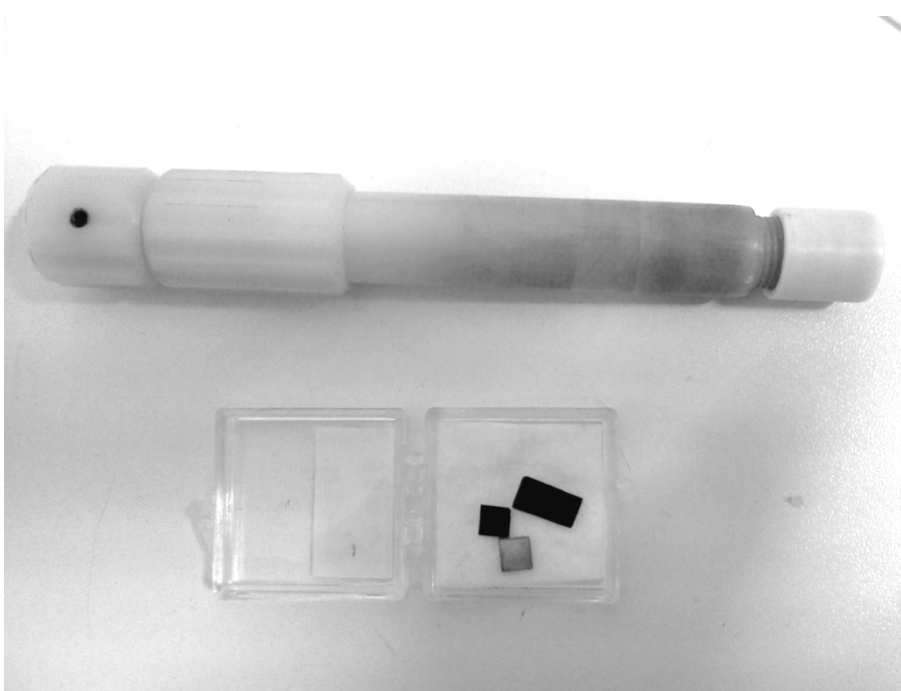
**Obr. 1:** Schéma pracovní elektrody: (1) tělo elektrody, (2) elektrický kontakt, (3) šroubovací nástavec, (4) kovová pružinka, (5) mosazný plíšek, (6) BDD film na křemíkové podložce, (7) těsnění z Vitonu®, (8) ústí elektrody.

Diamantový film od firmy Adamant<sup>®</sup> Technologies má dle výrobce tyto parametry<sup>10</sup>: substrát - p-křemík s rezistivitou 0,1 ohm.cm, tloušťkou 1 mm a povrchem 50  $\text{mm}^2$ . Z toho 12,4  $\text{mm}^2$  aktivní plocha filmu, která je stejně jako u předchozího

popisu vymezena otvorem v šroubovacím nástavci elektrodového těla (viz. obrázek 2).  
Tloušťka BDD filmu byla cca 1 – 3  $\mu\text{m}$ .



**Obr. 2:** Průmyslově vyráběná elektroda od firmy Adamant<sup>®</sup> Technologies (La Chaux-de-Fonds, Švýcarsko).



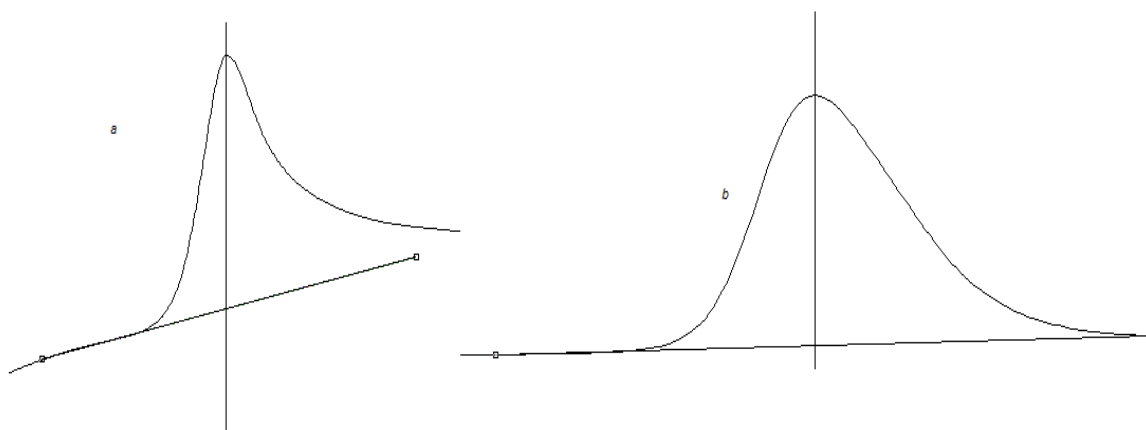
**Obr. 3:** Elektrodové tělo pro diamantové filmy a křemíkové destičky s deponovaným BDD filmem o koncentraci bóru 8000 ppm připravené na Fyzikálním ústavu AV ČR.



### 2.3. Vyhodnocení výsledků

K vytvoření grafů a dalšímu vyhodnocení byl použit program OriginPro8 (Northampton, MA, USA). Pro výpočty byl použit software Microsoft Excel a kalkulačka Casio fx-85ES .

Vyhodnocení cyklických voltamogramů bylo prováděno v programu Polar-Pro 5.1. prodloužením linie základního elektrolytu před náběhem píku, jak je zobrazeno na obrázku 4 (a). Na obr. 4 (b) je vyobrazeno také odečítání výšky píku pro diferenční pulzní voltametrii, od spojnice minim po obou stranách píku.



**Obr. 4:** Způsob vyhodnocení (a) cyklických a (b) diferenčně pulzních voltamogramů.

### 2.4. Pracovní postupy

Pro porovnání elektrochemických vlastností různě dopovaných diamantových elektrod byly použity různé roztoky základních elektrolytů a redoxních systémů.

Pro veškeré aktivace elektrod byl používán zásobní roztok kyseliny sírové o koncentraci  $1 \text{ mol.l}^{-1}$ . Roztok byl připraven do 100ml odměrné baňky odměřením vypočítaného objemu koncentrované kyseliny. Pro samotnou aktivaci byl zásobní roztok kyseliny vždy zředěn 1:1 deionizovanou vodou na požadovanou koncentraci  $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$  v 10ml objemu. Nejčastěji používaným základním elektrolytem byl roztok KCl, který byl připraven do 500ml odměrné baňky navážením přesného množství soli pro koncentraci  $1 \text{ mol.l}^{-1}$ . Tento zásobní roztok byl použit jako rozpouštědlo při přípravě  $1 \text{ mmol.l}^{-1}$  roztoků  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  a  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Oba roztoky byly připraveny do 200ml odměrných baněk. Dále bylo připraveno 500 ml  $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$  síranu sodného, který byl použit jako základní elektrolyt při sledování vlivu obsahu bóru v diamantovém

filmu na šířku potenciálového okna. Zásobní roztok 2-aminobifenylu o koncentraci  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ , byl připraven navážením přesného množství 2-AB do 200ml odměrné baňky. Jako rozpouštědlo byla použita deionizovaná voda. Tento zásobní roztok byl uchováván v chladu a ve tmě. Roztoky pro měření kalibrační závislosti byly připraveny ze zásobního roztoku 2-aminobifenylu. Tyto roztoky byly připraveny do 10ml odměrných baněk a měly koncentraci od  $1 \cdot 10^{-7}$  do  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ . Brittonův–Robinsonův tlumivý roztok o  $\text{pH} = 7,0$  byl připravován ze zásobních roztoků kyselá a zásadité složky. Zásaditou složku pufru tvoří  $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$  hydroxid sodný. Kyselá složka se skládá z kyseliny borité, kyseliny fosforečné a kyseliny octové, každé o koncentraci  $0,04 \text{ mol.l}^{-1}$ .

Všechny křemíkové desky s diamantovým filmem byly před začátkem měření vyčištěny od hrubých nečistot ponecháním v propan-2-olu, v ultrazvukové lázni. Toto čištění bylo také provedeno před stanovením 2-aminobifenylu (2-AB) a při velkém zhoršení funkce elektrody. Před vlastním měřením byly elektrody aktivovány  $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$  kyselinou sírovou při vloženém potenciálu  $+ 2,4 \text{ V}$  po dobu 5 minut. Elektrody byly aktivovány před každým začátkem série měření. Objem roztoku v polarografické nádobce byl vždy 10 ml.

#### **2.4.1. Cyklická voltametrie**

Metoda cyklické voltametrie byla použita pro porovnání kinetiky reakce modelových redoxních systémů, pro optimalizaci elektrochemické aktivace elektrod a pro porovnání šířek potenciálových oken v různých základních elektrolytech. Všechny voltamogramy byly měřeny v celém rozsahu potenciálového okna a bylo zaznamenáno 10 cyklů rychlostí  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ , pokud není uvedeno jinak. Před začátkem vlastního měření byl nejprve z používaného roztoku odstraněn kyslík pomocí dusíku přiváděného z tlakové lahve, po dobu 5 minut. Jako první byl vždy změřen roztok základního elektrolytu a poté elektrolyt s analytem.

Se všemi elektrodami byly změřeny redoxní systémy  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  a  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ , které jsou často používány pro charakterizaci BDD filmů.

## 2.4.2. Diferenční pulzní voltametrie

Při studiu vlivu koncentrace bóru na analytické parametry stanovení 2-AB byly použity roztoky o příslušné koncentraci 2-AB. Roztoky byly připraveny do 10ml odměrných baněk, z kterých byly převedeny do polarografické nádoby. Před každým záznamem křivky byl roztok promíchán 30s, pro odstranění případných nečistot a neadsorbovaných produktů z povrchu elektrody. Po každém bloku měření byl diamantový film opláchnut deionizovanou vodou a methanolem.<sup>11</sup> Voltamogramy byly zaznamenávány pouze v rozsahu od 0 do  $\pm 1,5$  V, proto z roztoků nemusel být odstraňován kyslík. Rychlost polarizace byla vždy  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , výška pulzu 50 mV a jeho šířka byla nastavena na 80 ms.

Při stanovení opakovatelnosti a proměřování kalibrační závislosti byl při promíchávání roztoku před každým scanem na elektrodu vložen čistící potenciál +2,4 V po dobu 30 s.

## 3. Výsledky a diskuse

### 3.1. Elektrochemická charakterizace použitých elektrod

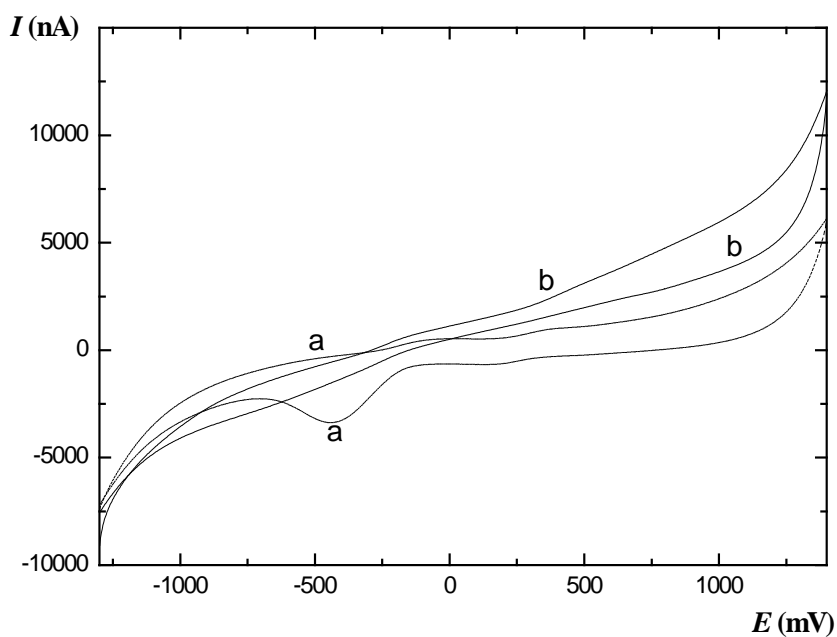
Elektrochemická charakterizace BDD elektrod byla provedena různými způsoby. Byly použity dvě elektrochemické metody. Cyklická voltametrie pro sledování vlivu koncentrace bóru v diamantovém filmu na šířku potenciálového okna a vlastnosti modelových redoxních systémů ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  a  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ ). Diferenční pulzní voltametrie byla použita pro sledování vlivu obsahu dopantu v diamantovém filmu na elektroanalytické stanovení 2-aminobifenyly. Pro porovnání byly použity výsledky získané z měření se všemi BDD filmy (viz. kapitola 2.2.1. BDD elektrody). Pro určení vlivu koncentrace dopantu v diamantovém filmu na stanovení 2-AB byly použity pouze filmy připravené na Fyzikálním ústavu Akademie věd ČR.

#### 3.1.1. Optimalizace elektrochemické aktivace BDD elektrody

Nejprve byla provedena optimalizace elektrochemické aktivace BDD elektrod, které jsou po depozičním procesu zpravidla dodávány s hydrogenovaným povrchem. Ten se tvoří na konci depozičního procesu při přípravě elektrod. Je však známo, že elektrody podléhají oxidaci vzdušným kyslíkem a tudíž se mění i jejich

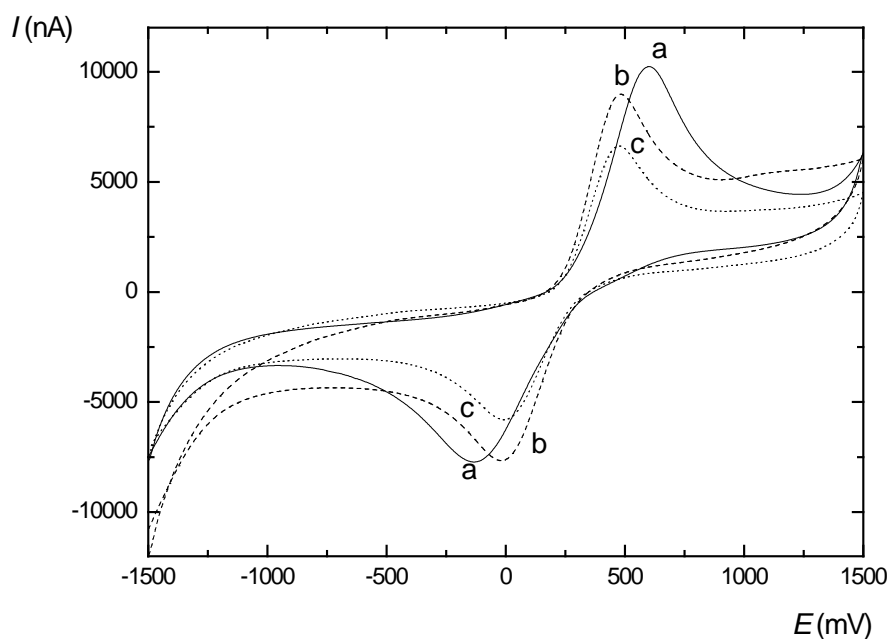
elektrochemické vlastnosti. Proto lze elektrodový povrch anodicky oxidovat vložení kladného potenciálu v oblasti rozkladu základního elektrolytu a tím ho stabilizovat.<sup>1,2</sup>

Elektrochemická aktivace byla nejprve prováděna s komerčně dodávanou elektrodou Adamant<sup>®</sup>. Při optimalizaci byly jako redoxní markery použity  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  a  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ . Aktivace byla prováděna vložení kladného potenciálu o velikosti + 2400 mV na elektrodu v roztoku  $0,5\text{mol.l}^{-1}$  kyseliny sírové nebo  $0,1\text{mol.l}^{-1}$  kyseliny dusičné. Při obou způsobech aktivace byl potenciál vložen na 10 minut. Při záznamu cyklických voltamogramů výše uvedených redoxních markerů byl z roztoku odstraňován kyslík. V grafu 1 jsou znázorněny cyklické voltamogramy základního elektrolytu KCl v přítomnosti a nepřítomnosti kyslíku. V prvním případě je viditelný pík redukce kyslíku při potenciálu – 440 mV, který může způsobit chybu v odečítání výšky redukčních píků látek redukujících se při okolních potenciálech, a proto je z roztoků odstraňován probubláním dusíkem.



**Obr. 5:** Cyklické voltamogramy základního elektrolytu ( $1\text{mol.l}^{-1}\text{KCl}$ ), (a) bez odstranění kyslíku, (b) s odstraněním kyslíku z roztoku dusíkem po dobu 5 min.

V tabulce 1 jsou zaznamenány charakteristiky redoxního systému  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  před a po aktivaci BDD elektrody, příslušné voltamogramy jsou zobrazeny v obrázku 6. Je vidět, že při aktivaci došlo ke snížení rozdílu potenciálu  $\Delta E_p$  anodického a katodického píku systému  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ . I po provedení aktivace však zůstává  $\Delta E_p$  cca 490 mV, což svědčí o pomalém přenosu elektronů a nepříliš velké kvalitě komerční elektrody Adamant<sup>®</sup>. Teoretická hodnota  $\Delta E_p$  pro reversibilní elektrochemický děj s výměnou jednoho elektronu je 59 mV. Při všech způsobech aktivace tak lze chování redoxního systému  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  hodnotit jako quasireversibilní. Z grafu je dále vidět, že aktivace má vliv i na výšky anodických a katodických píků. Ty se aktivací snížily, přesto jejich poměr zůstal blízky 1. Při aktivaci kyselinou dusičnou bylo potenciálové okno z katodické strany zmenšeno téměř o 500 mV.



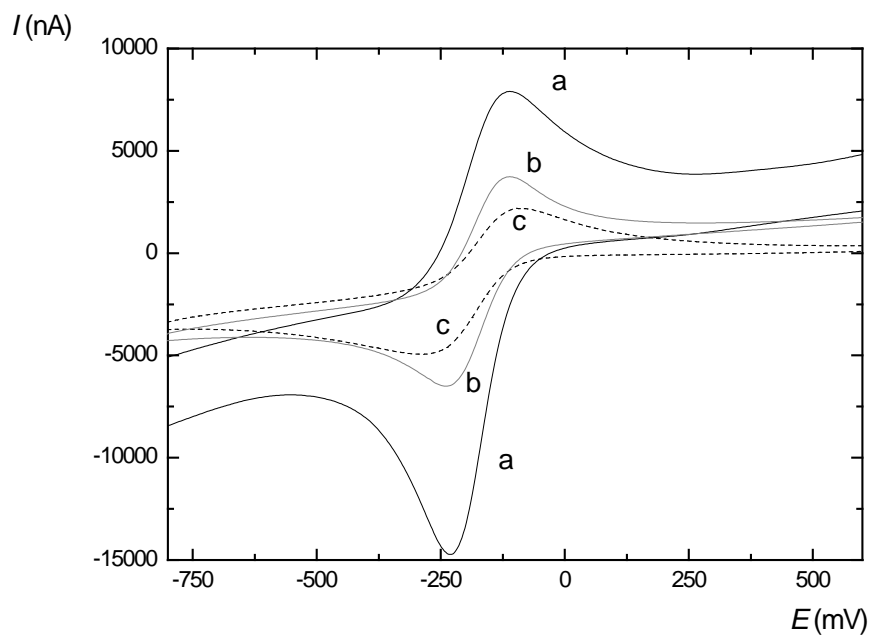
**Obr. 6:** Vliv aktivace elektrody Adamant<sup>®</sup> na cyklické voltamogramy  $1\text{mmol.l}^{-1}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  v  $1\text{mol.l}^{-1}\text{KCl}$ , rychlost polarizace  $100\text{mV.s}^{-1}$ : (a) bez aktivace elektrody, (b) aktivace v  $0,1\text{mol.l}^{-1}$  kyselině dusičné po dobu 10 minut při potenciálu  $+2400\text{mV}$ , (c) aktivace  $0,5\text{mol.l}^{-1}$  kyselinou sírovou po dobu 10 minut při potenciálu  $+2400\text{mV}$ .

**Tabulka 1:** Vliv aktivace elektrody Adamant<sup>®</sup> na výšku anodického a katodického píku ( $I_A$ ,  $I_K$ ) a rozdíl redoxních potenciálů ( $\Delta E_p$ ) měřeného  $1\text{mmol.l}^{-1}$  systému  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  v  $1\text{mol.l}^{-1}$  KCl.

	$I_A$ (nA)	$I_K$ (nA)	$I_A/I_K$	$\Delta E_p$ (mV)
Bez aktivace	+ 10630	-8239	1,29	713
Aktivace $\text{H}_2\text{SO}_4$	+ 6800	- 5988	1,13	481
Aktivace $\text{HNO}_3$	+ 8734	- 7822	1,17	493

Dalším studovaným redoxním systémem byl  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ . Z obrázku 7, kde jsou zaznamenány cyklické voltamogramy, a ze zaznamenaných hodnot parametrů píku  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$  v tabulce 2 je vidět, že i pro druhý použitý modelový systém jsou rozdíly redoxních potenciálů  $\Delta E_p$  po aktivacích menší. Poměry výšek píků  $I_A/I_K$  se v tomto případě po aktivacích také změnilo a to blíže k jedné. Z obrázku je také vidět, že při měření bez aktivace bylo vyšší pozadí

Pro další měření byla pro aktivaci elektrodového povrchu vybrána  $0,5\text{mol.l}^{-1}$  kyselina sírová.



**Obr. 7:** Vliv aktivace elektrody Adamant<sup>®</sup> na cyklické voltamogramy 1mmol.l<sup>-1</sup> [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+/4+</sup> v 1mol.l<sup>-1</sup> KCl: (a) bez aktivace, (b) aktivace 0,5mol.l<sup>-1</sup> kyselinou sírovou při potenciálu + 2400 mV po dobu 10 min, (c) aktivace 0,1mol.l<sup>-1</sup> kyselinou dusičnou při potenciálu + 2400 mV po dobu 10 min.

**Tabulka 2:** Vliv aktivace elektrody Adamant<sup>®</sup> na výšku píku ( $I_K$  a  $I_A$ ) a rozdíl potenciálů ( $\Delta E_p$ ) 1mmol.l<sup>-1</sup> redoxního systému [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+/4+</sup> v 1mol.l<sup>-1</sup> KCl.

	$I_A$ (nA)	$I_K$ (nA)	$I_A/I_K$	$\Delta E_p$ (mV)
Bez aktivace	+ 8543	- 14380	0,59	200
Aktivace H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+ 3500	- 4749	0,74	190
Aktivace HNO <sub>3</sub>	+ 5341	- 6613	0,81	129

### 3.1.2. Vliv koncentrace bóru BDD elektrod a elektrochemické aktivace na potenciálové okno

Pro zjištění vlivu elektrochemické aktivace a koncentrace bóru BDD elektrod na velikost potenciálového okna byly použity všechny BDD filmy popsané v kapitole 2.2.1. BDD elektrody, tj. filmy s koncentrací bóru v rozmezí 500 ppm – 8000 ppm a BDD film Adamant<sup>®</sup>. K určení vlivu bylo změřeno několik základních elektrolytů a to bez aktivace i s deseti minutovou aktivací elektrodového povrchu v 0,5 mol.l<sup>-1</sup> kyselině sírové při vloženém potenciálu + 2,4 V. Všechny použité základní elektrolyty jsou uvedeny v tabulce 3.

**Tabulka 3:** Základní elektrolyty použité pro porovnání šířky potenciálových oken studovaných diamantových filmů.

Základní elektrolyt	
Chlorid draselný (KCl)	$c = 1 \text{ mol.l}^{-1}$
Síran sodný (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	$c = 1 \text{ mmol.l}^{-1}$
Brittonův – Robinsonův pufr	pH = 7,0

Změna šířky potenciálových oken jsou vidět např. v obrázcích 8, 9, 10 a 11, kde jsou zaznamenány cyklické voltamogramy pro studované elektrody a elektrolyty – chlorid draselný, BR pufr v přítomnosti modelových analytů. Dokumentují tak i chování těchto modelových systémů na BDD elektrodách bez aktivovaného a s aktivovaným povrchem. Tabulky 4, 5 a 6 shrnují hodnoty krajních potenciálů potenciálových oken pro výše uvedené základní elektrolyty na elektrodách bez aktivovaného i s aktivovaným povrchem určené z prvního a čtvrtého (pátého) cyklu ze zaznamenaných cyklických voltamogramů.



**Tabulka 4:** Hodnoty krajních potenciálů potenciálového okna  $1\text{mol.l}^{-1}\text{KCl}$ , s aktivací i bez aktivace elektrodového povrchu. Odečítáno z cyklických voltamogramů  $1\text{mmol.l}^{-1}$  redoxního systému  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  při proudech  $\pm 5000\text{ nA}$ . Aktivace 30 minut v  $0,5\text{mol.l}^{-1}$  kyselině sírové.

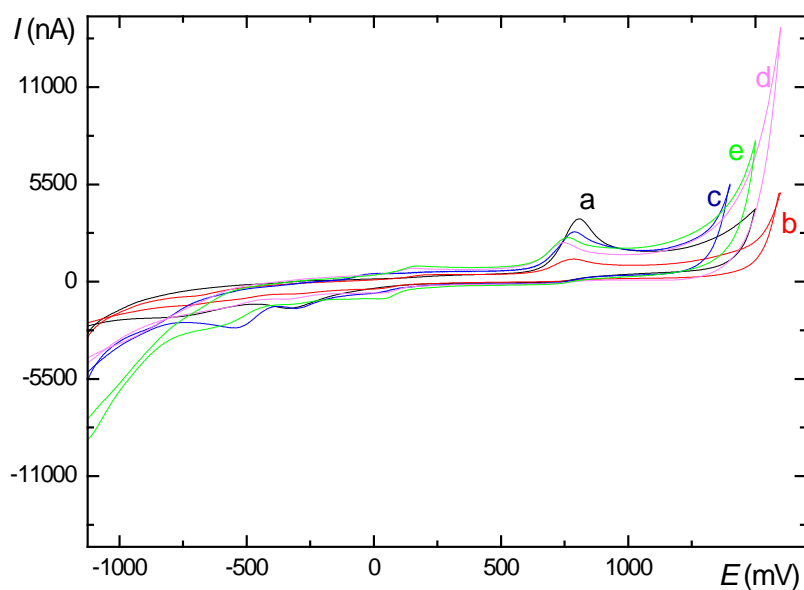
<i>c</i> bóru (ppm)	Redukční strana okna, $-E$ (mV)				Oxidační strana okna, $+E$ (mV)			
	bez aktivace		s aktivací		bez aktivace		s aktivací	
	1. cyklus	4. cyklus	1. cyklus	4. cyklus	1. cyklus	4. cyklus	1. cyklus	4. cyklus
Adamant®	1332	1356	1320	1355	1427	1408	1558	1530
500	1378	1348	1289	1256	1500	1500	1497	1477
1000	1349	1208	1419	1394	1380	1303	1430	1411
2000	1038	966	1273	1139	1273	972	1335	1308
4000	817	697	817	665	676	593	-	-
8000	855	681	1056	879	-	-	1282	1215

**Tabulka 5:** Hodnoty krajních potenciálů potenciálových oken základního elektrolytu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $c = 1\text{mmol.l}^{-1}$ ) s aktivací i bez aktivace elektrodového povrchu. Hodnoty byly odečítány z cyklických voltamogramů, při proudech  $\pm 15000\text{ nA}$ . Aktivace deset minut  $0,5\text{mol.l}^{-1}$  kyselinou sírovou.

<i>c</i> bóru (ppm)	Redukční strana okna, $-E$ (mV)				Oxidační strana okna, $+E$ (mV)			
	bez aktivace		s aktivací		bez aktivace		s aktivací	
	1. cyklus	4. cyklus	1. cyklus	4. cyklus	1. cyklus	4. cyklus	1. cyklus	4. cyklus
500	1240	1389	880	924	1758	1383	1755	1767
1000	891	890	1555	1557	1689	1816	1732	1728
2000	1208	1075	1195	1181	1724	1599	1642	1598
4000	902	927	901	1014	1691	1697	1547	1577
8000	732	628	890	892	1621	1463	1619	1607

**Tabulka 6:** Hodnoty krajních potenciálů potenciálových oken pro základní elektrolyt BR pufr o pH 7,0, pouze s desetiminutovou aktivací elektrodového povrchu v  $0,5\text{mol.l}^{-1}$  kyselině sírové. Hodnoty byly odečítány z cyklických voltamogramů  $5.10^{-5}\text{mol.l}^{-1}$  roztoku 2-aminobifenyly při proudech  $\pm 4000\text{ nA}$ .

<i>c</i> bóru (ppm)	Redukční strana okna, $-E$ (mV)		Oxidační strana okna, $+E$ (mV)	
	1. cyklus	5. cyklus	1. cyklus	5. cyklus
500	1270	1231	1416	1437
1000	1029	1064	1530	1476
2000	1126	861	1340	1363
4000	1125	1119	1421	1286
8000	880	874	1378	1257



**Obr. 8:** Cyklické voltamogramy zaznamenané v Brittonově – Robinsonově pufru (pH = 7,0) s 2-aminobifenyly o koncentraci  $5.10^{-5}\text{ mol.l}^{-1}$ , měřené různě dopovanými BDD film s koncentrací bóru 500 ppm(a), 1000 ppm (b), 2000 ppm (c), 4000 ppm (d), 8000 ppm (e).

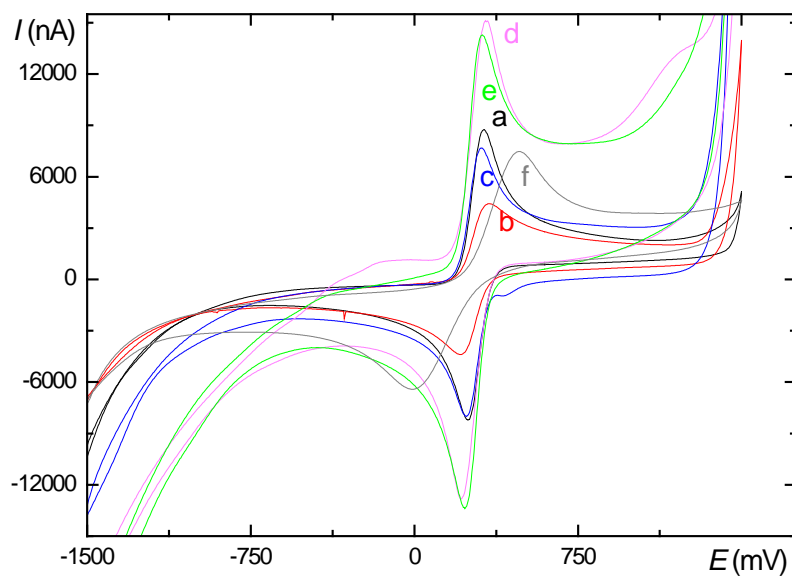
Z tabulek 4, 5 a 6 vyplývá, že ve většině případů se se zvyšující koncentrací dopantu diamantových filmů zužuje potenciálové okno z redukční strany u všech použitých základních elektrolytů (např. o 600 mV v 1 mol.l<sup>-1</sup> KCl). Nejlépe je tento trend zřejmý z hodnot potenciálů prvních křivek bez aktivace elektrodového povrchu, vizuálně je tento trend dobře zřejmý např. u obr. 8 pro BR pufr, pH 7,0. Zužování potenciálového okna z oxidační strany s rostoucí koncentrací bóru není tak průkazné, rozdíl potenciálu pro elektrodu s nejvyšší a nejnižší koncentrací je na aktivovaných i neaktivovaných BDD filmech v rozmezí přibližně 150 mV – 250 mV. Nejlépe je tento posun krajní hodnoty anodického potenciálu potenciálového okna vidět z hodnot odečtených z cyklických voltamogramů základních elektrolytů po aktivaci elektrodového povrchu. Celkově lze tedy konstatovat, že šířka potenciálového okna se s rostoucí koncentrací bóru v diamantovém filmu snižuje výrazněji vlivem zkracování potenciálového okna na katodické straně.

Šířka potenciálového okna prvního a čtvrtého scanu je po aktivaci elektrodového povrchu srovnatelná. Pro elektrody bez aktivace je zpravidla patrný rozdíl mezi potenciálovým oknem odečteným z prvního a čtvrtého (pátého) cyklu, jelikož v průběhu cyklování dochází k aktivaci elektrody, což má za následek posun krajních hodnot potenciálového okna. Nejširší potenciálové okno mají všechny použité diamantové filmy v 1 mmol.l<sup>-1</sup> síranu sodném. Pro filmy s nižším obsahem bóru (500, 1000, 2000 ppm) je šířka potenciálového okna kolem 3 V. Šířka potenciálového okna v síranu sodném je pro diamantové filmy s obsahem bóru 4000 a 8000 ppm 2,5 V, což je srovnatelné s šířkou okna méně dopovaných diamantových filmů v ostatních základních elektrolytech.

### **3.1.3. Vliv koncentrace bóru BDD elektrod a elektrochemické aktivace na charakteristiky vybraných redoxních systémů**

V další fázi byly BDD elektrody s koncentrací bóru 500 ppm – 8000 ppm a elektroda Adamant<sup>®</sup> testovány s využitím redoxních systémů, [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+/4+</sup> a [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup>, oba o koncentraci 1 mmol.l<sup>-1</sup>. Byly pořízeny záznamy cyklických voltamogramů po obdržení elektrod, tj. bez aktivace, poté byly elektrody anodicky aktivovány 0,5 mol.l<sup>-1</sup> kyselinou sírovou při vloženém potenciálu + 2,4 V.

V tabulce 7 jsou zapsány hodnoty rozdílu potenciálu katodického a anodického píku  $\Delta E_p$ , výška katodického a anodického proudu  $I_K$  a  $I_A$  jejich poměr  $I_A/I_K$ , odečtené z cyklických voltamogramů redoxního systému  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ , pro všechny používané filmy. Příslušné voltamogramy po aktivaci ukazuje obr. 9. Z hodnot v tabulce 7 vyplývá, že anodickou aktivací BDD filmu se zvětšila proudová odezva  $I_K$  a  $I_A$ , zmenšil se rozdíl potenciálů píků  $\Delta E_p$  a poměr velikosti píků  $I_A/I_K$  se přiblížil hodnotě 1,0. Všechny tyto změny naznačují zlepšení funkce přenosu elektronů vlivem anodické aktivace a jsou dobře rozpoznatelné u všech elektrod připravených na Fyzikálním ústavu AV ČR kromě filmu o koncentraci bóru 1000 ppm, který má malou proudovou odezvu a vykazoval anomální chování a viditelné znečištění povrchu. Pro další měření byl nahrazen jiným kusem. Kromě této elektrody vykázaly všechny nově připravené BDD elektrody s koncentracemi bóru 500, 2000, 4000 a 8000 ppm  $\Delta E_p$  v rozmezí 67 mV až 113 mV, což svědčí o jejich vysoké kvalitě a quasireversibilním charakteru reakce redoxního systému  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ . Elektroda Adamant<sup>®</sup> vykazovala i po aktivaci vysoké  $\Delta E_p = 487$  mV, což svědčí o její nižší kvalitě. V rozdílu potenciálů píků v závislosti na koncentraci bóru není žádný zřejmý trend. Co se týče výšek proudů  $I_A$  a  $I_K$ , lze BDD filmy rozdělit do dvou skupin: filmy 500 ppm a 2000 ppm vykazují hodnoty  $I_A$  a  $I_K$  v rozmezí  $8 \mu\text{A} \pm 1$ , filmy s vyšší koncentrací 4000 ppm a 8000 ppm vyšší hodnoty kolem  $13 \mu\text{A}$ .

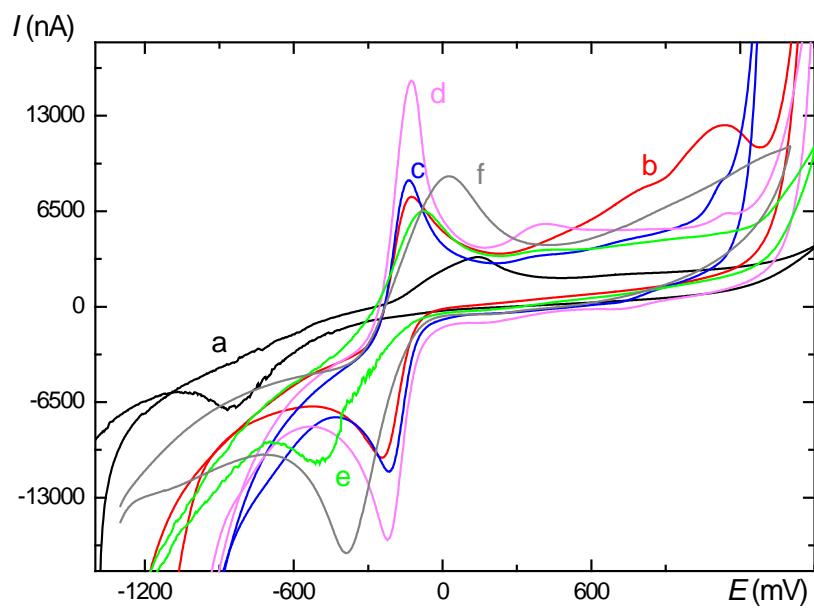


**Obr. 9:** Cyklické voltamogramy  $1\text{mmol.l}^{-1}$  roztoku  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  v  $1\text{mol.l}^{-1}$  KCl, po 30 minutové aktivaci  $0,5\text{mol.l}^{-1}$  kyselinou sírovou, měřeno s BDD filmy s různým obsahem bóru: (a) 500 ppm, (b) 1000 ppm (c) 2000 ppm, (d) 4000 ppm, (e) 8000 ppm, (f) Adamant<sup>®</sup>.

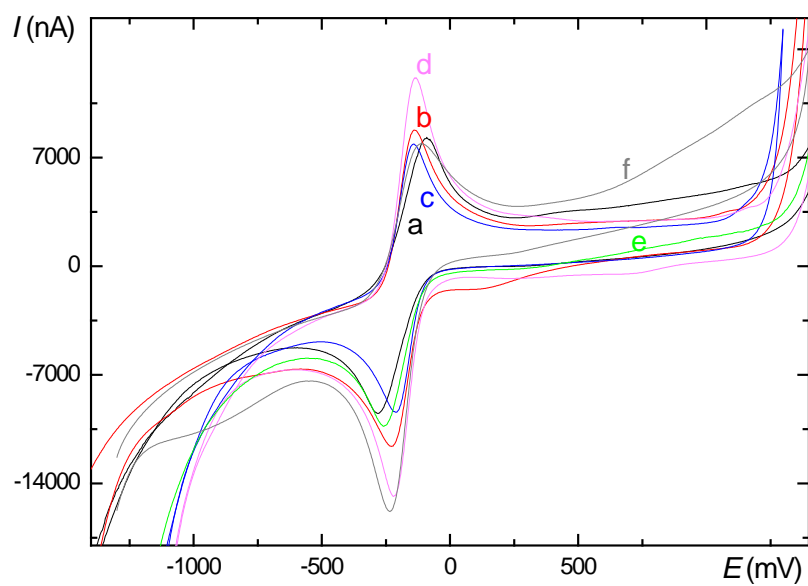
**Tabulka 7:** Hodnoty rozdílu potenciálu katodického a anodického píku  $\Delta E_p$ , výška katodického a anodického proudu  $I_K$  a  $I_A$  a jejich poměr  $I_A/I_K$ , odečtené z cyklických voltamogramů  $1\text{mmol.l}^{-1}$  redoxního systému  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ , získaných pro diamantové filmy s různou koncentrací bóru. Vyhodnoceny byly páté cykly z deseti měřených a to před aktivací i po deseti minutové aktivaci elektrodového povrchu  $0,5\text{mol.l}^{-1}$  kyselinou sírovou.

c bóru (ppm)	Bez elektrochemické aktivace				Po elektrochemické aktivaci			
	$\Delta E_p$ (mV)	$I_A$ ( $\mu\text{A}$ )	$I_K$ ( $\mu\text{A}$ )	$I_A/I_K$	$\Delta E_p$ (mv)	$I_A$ ( $\mu\text{A}$ )	$I_K$ ( $\mu\text{A}$ )	$I_A/I_K$
500	342	2,71	2,60	1,04	72	8,98	8,87	1,01
1000	581	2,90	1,56	1,86	326	2,49	1,83	1,36
2000	131	1,70	1,23	1,38	67	7,45	7,24	1,03
4000	94	1,66	0,43	3,84	113	13,73	13,34	1,03
8000	102	9,04	8,15	1,11	81	13,01	12,71	1,02
Adamant <sup>®</sup>	714	10,87	8,50	1,28	489	8,38	7,27	1,15

Jako druhý modelový redoxní systém byl použit  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ . Na obrázku 10 a 11 jsou viditelné změny v naměřených cyklických voltamogramech redoxního systému  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$  před elektrochemickou aktivací diamantového filmu a po aktivaci filmu. Tyto rozdíly jsou patrné i v tabulce 7, která srovnává charakteristiky katodického a anodického píku odečtené z těchto voltamogramů. Stejně jako u  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  je zřejmé, že aktivací BDD filmu se zvětšila proudová odezva  $I_K$  a  $I_A$ , zmenšil rozdíl potenciálů píků  $\Delta E_p$  a poměr velikostí píků  $I_A/I_K$  se přiblížil hodnotě 1,0, což svědčí o quasireversibilním chování systému  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ . Vliv koncentrace bóru na výšku píku  $I_K$  a  $I_A$  není zřejmý, všechny filmy kromě filmu s koncentrací 4000 ppm, který vykazoval vyšší proudové odezvy, mají ostatní filmy podobné proudové odezvy v rozmezí  $8,5\ \mu\text{A}$ –  $10\ \mu\text{A}$  pro  $I_K$  a  $I_A$ . Elektroda Adamant<sup>®</sup> vykazovala i v tomto případě horší parametry než elektrody připravené na Fyzikálním ústavu AV ČR.



**Obr. 10:** Cyklické voltamogramy  $1\text{mol.l}^{-1}$  redoxního systému  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$  v  $1\text{mol.l}^{-1}$  KCl, bez aktivace elektrody, měřeno s BDD filmy s různým obsahem bóru: (a) 500 ppm, (b) 1000 ppm (c) 2000 ppm, (d) 4000 ppm, (e) 8000 ppm, (f) Adamant<sup>®</sup>.



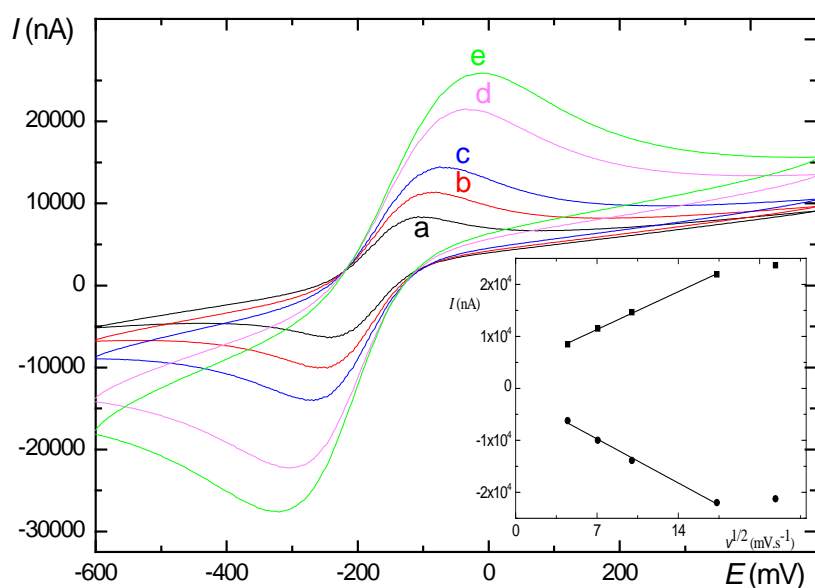
**Obr. 11:** Cyklické voltamogramy  $1\text{mol.l}^{-1}$  redoxního systému  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$  v  $1\text{mol.l}^{-1}\text{KCl}$ , s elektrochemickou aktivací  $0,5\text{mol.l}^{-1}$  kyseliny sírové při potenciálu  $+2400\text{ mV}$ , měřeno s BDD film s různým obsahem bóru: (a) 500 ppm, (b) 1000 ppm (c) 2000 ppm, (d) 4000 ppm, (e) 8000 ppm, (f) Adamant<sup>®</sup>.



**Tabulka 8:** Hodnoty rozdílu potenciálu katodického a anodického píku  $\Delta E_p$ , výška katodického a anodického proudu  $I_K$  a  $I_A$  a jejich poměr  $I_A/I_K$ , odečtené z cyklických voltamogramů  $1\text{mmol.l}^{-1}$  redoxního systému  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$  v  $1\text{mol.l}^{-1}$  KCl, získaných pro diamantové filmy s různou koncentrací bóru. Vyhodnoceny byly páté cykly z deseti měřených a to bez aktivace i s deseti minutovou aktivací elektrodového povrchu v  $0,5\text{mol.l}^{-1}$  kyselině sírové při vloženém potenciálu  $+2,4\text{ V}$ .

c bóru (ppm)	bez elektrochemické aktivace				s elektrochemickou aktivací			
	$\Delta E_p(\text{mV})$	$I_A (\mu\text{A})$	$I_K (\mu\text{A})$	$I_A/I_K$	$\Delta E_p(\text{mv})$	$I_A (\mu\text{A})$	$I_K (\mu\text{A})$	$I_A/I_K$
500	1032	2,81	2,42	1,16	178	9,01	9,14	0,99
1000	118	9,04	9,62	0,94	81	9,87	10,02	0,99
2000	73	9,60	10,11	0,95	71	8,76	9,05	0,97
4000	76	16,23	14,25	1,14	74	13,23	14,06	0,94
8000	424	6,02	9,04	0,66	135	8,65	9,31	0,95
Adamant <sup>®</sup>	379	10,40	14,86	0,70	215	4,41	5,82	0,76

Pro redoxní systém  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$  byl dále studován vliv rychlosti polarizace na výšku signálů a rozdíl redoxních potenciálů pro všechny studované diamantové filmy. Naměřené cyklické voltamogramy pro diamantový film Adamant<sup>®</sup> v rozsahu rychlosti polarizace od  $20\text{ mV.s}^{-1}$  do  $500\text{ mV.s}^{-1}$  jsou zobrazeny na obr. 12, z kterého je vidět, že s rostoucí rychlostí polarizace elektrody se nezvyšuje jen rozdíl potenciálů píku, ale i jejich výška. V rohu obrázku 12 je zobrazena lineární závislost odmocniny z výšky píků na rychlosti polarizace pro elektrodu Adamant<sup>®</sup>. Poslední bod je brán jako odlehlý. Chyba byla způsobena problémy s odečítáním výšky píku prodloužením základní linie, jak je vyobrazeno na obrázku 4. Parametry lineární závislosti zvětšování proudové odezvy na odmocnině z rychlosti polarizace je pro všechny elektrody zaznamenána v tabulkách 9 a 10.



**Obr. 12:** Cyklické voltamogramy  $1\text{mmol.l}^{-1}$ redoxního systému  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$  v  $1\text{mol.l}^{-1}$   $\text{KCl}$ , při různých rychlostech polarizace: (a)  $20\text{ mV.s}^{-1}$ , (b)  $50\text{ mV.s}^{-1}$ , (c)  $100\text{ mV.s}^{-1}$ , (d)  $300\text{ mV.s}^{-1}$ , (e)  $500\text{ mV.s}^{-1}$ . Ve vloženém grafu je zobrazena závislost výšky píků na odmocnině z rychlosti polarizace pro elektrodu Adamant<sup>®</sup>.

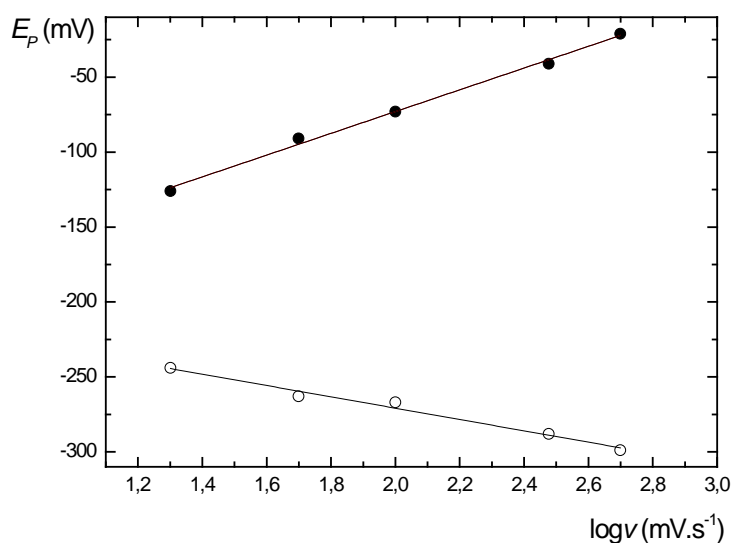
**Tabulka 9:** Parametry lineární závislosti proudu katodického píku  $1\text{ mmol.l}^{-1}$   $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$  v  $1\text{mol.l}^{-1}$   $\text{KCl}$  na odmocnině z rychlosti polarizace.

$c$ bóru (ppm)	směrnice ( $\text{nA.s}^{1/2}.\text{mV}^{-1/2}$ )	úsek ( $(\text{mV.s}^{-1})^{-1/2}$ )	korelační koeficient - R
500	$-705,3 \pm 26,9$	$-1648,4 \pm 374,3$	0,998
1000	$-830,5 \pm 6,4$	$-746,9 \pm 89,0$	0,999
2000	$-823,1 \pm 15,0$	$-517,1 \pm 208,6$	0,999
8000	$-622,8 \pm 16,7$	$-1675,8 \pm 232,6$	0,999
Adamant <sup>®</sup>	$-1211,7 \pm 54,3$	$-1243,9 \pm 588,6$	0,998

**Tabulka 10:** Parametry lineární závislosti proudu anodického píku 1 mmol.l<sup>-1</sup> [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+/4+</sup> v 1mol.l<sup>-1</sup> KCl na odmocnině z rychlosti polarizace.

c bóru (ppm)	směrnice (nA.s <sup>1/2</sup> .mV <sup>-1/2</sup> )	směrnice (nA.s <sup>1/2</sup> .mV <sup>-1/2</sup> )	korelační koeficient - R
500	616,9 ± 42,7	616,9 ± 42,7	0,993
1000	710,2 ± 3,9	710,2 ± 3,9	0,999
2000	817,1 ± 24,1	817,1 ± 24,1	0,999
8000	610,9 ± 18,9	610,9 ± 18,9	0,999
Adamant <sup>®</sup>	1039,9 ± 25,6	1039,9 ± 25,6	0,999

Lineární závislost výšky píků na odmocnině z rychlosti polarizace svědčí o tom, že reakce redoxního systému [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+/4+</sup> na BDD elektrodě je řízena difúzí. V obr. 13 je znázorněna závislost redoxních potenciálů píků na logaritmu rychlosti polarizace pro elektrodu Adamant<sup>®</sup>. Parametry lineární závislosti redoxních potenciálů píku na logaritmu rychlosti polarizace je pro všechny diamantové filmy zapsána v tabulce 11 a 12. Tento posun svědčí o quasisireversibilním chování systému [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+/4+</sup> na studovaných elektrodách.



**Obr. 13:** Závislost potenciálů anodického  $E_A$  a katodického  $E_K$  píku  $1\text{mmol.l}^{-1}$  redoxního systému  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$  v  $1\text{mol.l}^{-1}$  KCl na logaritmu rychlosti polarizace pro elektrodu Adamant<sup>®</sup>.

**Tabulka 11:** Parametry lineární závislosti katodických potenciálů  $E_K$   $1\text{mmol.l}^{-1}$  systému  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$  v  $1\text{mol.l}^{-1}$  KCl na logaritmu rychlosti polarizace

$c$ bóru (ppm)	směrnice (s)	úsek ( $\text{mV.s}^{-1}$ )	korelační koeficient - R
500	$-70,2 \pm 8,7$	$-148,4 \pm 18,3$	0,978
1000	$-830,5 \pm 6,4$	$-746,9 \pm 89,0$	0,999
2000	$-8,8 \pm 1,6$	$-196,3 \pm 3,4$	0,953
8000	$-43,1 \pm 3,6$	$-177,2 \pm 7,5$	0,990
Adamant <sup>®</sup>	$-37,8 \pm 2,8$	$-195,2 \pm 6,0$	0,992

**Tabulka 12:** Parametry lineární závislosti anodických potenciálů  $E_A$  1mmol.l-1 systému  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$  v 1mol.l-1 KCl na logaritmu rychlosti polarizace

$c$ bóru (ppm)	směrnice (s)	úsek ( $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )	korelační koeficient - R
500	$62,1 \pm 7,9$	$-204,3 \pm 16,6$	0,977
1000	$8,4 \pm 1,7$	$-154,6 \pm 3,5$	0,945
2000	$9,3 \pm 1,6$	$-159,0 \pm 3,3$	0,960
8000	$37,3 \pm 3,0$	$-182,3 \pm 6,4$	0,990
Adamant <sup>®</sup>	$72,6 \pm 2,7$	$-218,2 \pm 5,7$	0,998

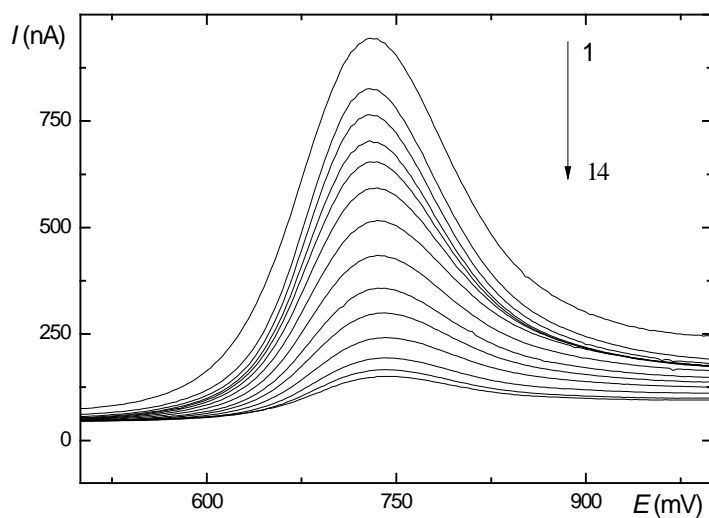
### 3.2. Vliv koncentrace bóru BDD elektrod na voltametrické stanovení 2-AB

Pro zjištění vlivu koncentrace bóru v diamantovém filmu na stanovení 2-aminobifenyly metodou diferenční pulzní voltametrie byl jeho roztok změřen se všemi elektrodami připravenými na Fyzikálním ústavu AV ČR s rozmezím koncentrace bóru 500 ppm až 8000 ppm. V předchozích studiích UNESCO Laboratoře elektrochemie životního prostředí bylo prokázáno, že 2-AB lze stejně jako další aminobifenyly stanovit pomocí DPV na BDD elektrodě.<sup>11</sup> Byly vyvinuty i metody ampérometrického stanovení po předchozí HPLC separaci s BDD elektrodou ve „wall-jet“ či tenkovrstvém uspořádání.<sup>12,13</sup> Tyto studie prokázaly, že je třeba věnovat pozornost čištění elektrodového povrchu mezi jednotlivými záznamy, protože oxidační produkty 2-AB mohou pasivovat elektrodový povrch.

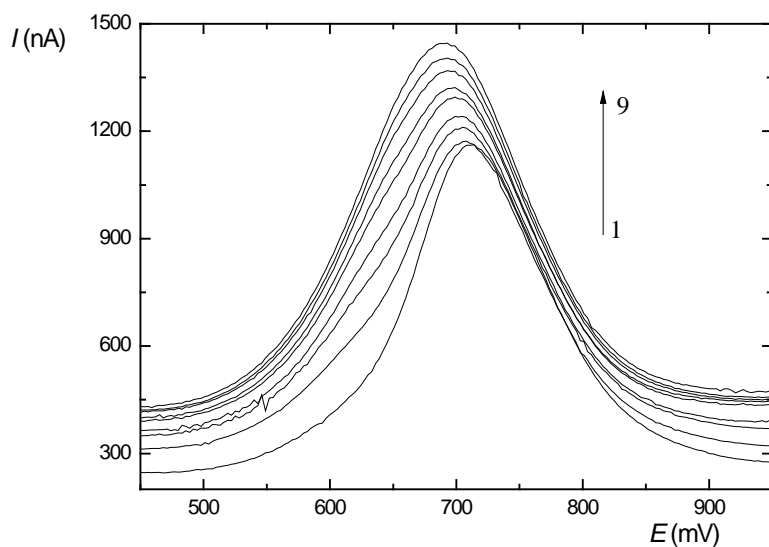
#### 3.2.1. Optimalizace mechanického a elektrochemického čištění povrchu BDD filmu mezi scany diferenční pulzní voltametrie

Pro všechna měření 2-AB byl jako základní elektrolyt použit BR pufr o pH 7,0, který byl vyhodnocen jako optimální pro jeho DP stanovení na nanokrystalické BDD elektrodě.<sup>11</sup> Nejprve bylo testováno, zda 2-AB pasivuje elektrodový povrch. Jak je vidět v obr. 14, kde jsou ukázány DP voltamogramy zaznamenané bez čištění elektrodového povrchu mezi jednotlivými záznamy, proudová odezva analytu se s počtem záznamů postupně zmenšuje, což je následkem pasivace elektrodového povrchu. Proto je nutné diamantový film mezi scany průběžně čistit.

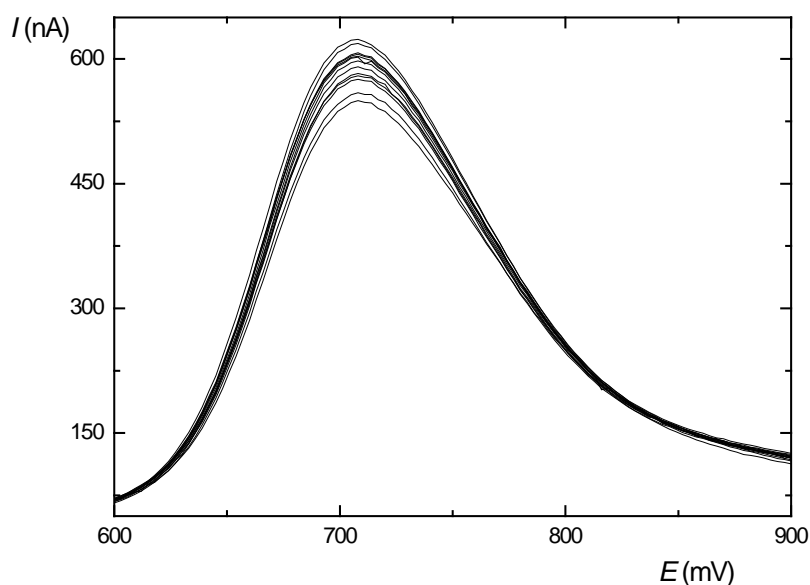
Optimalizace čištění povrchu diamantového filmu při stanovení 2-AB byla provedena s filmy o nejnižších koncentracích bóru (500 a 1000 ppm). Bylo vyzkoušeno několik postupů, jejichž výsledky jsou vyobrazeny v obr. 14 až 16. Nejprve bylo testováno mechanické očištění - různě dlouhé míchání roztoku mezi voltametričnými záznamy, tento postup však neočistil povrch a píky se nadále snižovaly. Poté byla vyzkoušena kombinace mechanického a elektrochemického čištění vložím katodického či anodického potenciálu v oblasti rozkladu základního elektrolytu za současného míchání roztoku. Při katodické aktivaci se mezi scany roztok promíchával a zároveň bylo na elektrody vloženo napětí - 1500 mV, při kterém již dochází k vývoji vodíku. Výsledný obrázek 15 zobrazuje DP voltametričké křivky získané z tohoto měření. Zde se naopak s počtem scanů výška píku zvyšuje a zároveň je vidět posunutí potenciálu píku směrem k méně pozitivnímu potenciálu. To je zajímavý jev a naznačuje, že katodická aktivace a změny na elektrodovém povrchu, které ji provázejí (tj. jeho částečná rehydrogenace) ovlivňuje přenos elektronů při elektrooxidaci a vede ke zvýšení signálu 2-aminobifenyly, stejně jako bylo popsáno např. pro vybrané chlorofenoly.<sup>14</sup> Na obrázku 16 jsou znázorněny voltamogramy zaznamenané při čištění povrchu pomocí míchání s vloženým potenciálem + 2400 mV po dobu 30 s, kdy dochází k anodické oxidaci elektrodového povrchu. Tento typ čištění byl vybrán pro další měření. Relativní směrodatné odchylky výšky píku 2-AB je při tomto typu čištění pro všechny studované BDD elektrody  $\leq 3,7\%$  (viz tabulka 13).



**Obr. 14:** DP voltamogramy  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  2-aminobifenylu v prostředí BR pufru o pH 7,0. Bylo zaznamenáno deset za sebou jdoucích scanů bez čištění povrchu BDD filmu. Měřeno na BDD filmu s obsahem bóru 500 ppm.



**Obr.15:** DP voltamogramy  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  2-aminobifenylu v prostředí BR pufru o pH 7,0.. Zaznamenáno bylo devět za sebou jdoucích scanů s čištěním povrchu mícháním 30 s s vloženým potenciálem  $-2400 \text{ mV}$ . Měřeno na BDD filmu s obsahem bóru 1000 ppm.



**Obr. 16:** DP voltamogramy  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  2-aminobifenylu v prostředí RB pufru o pH 7,0. Zaznamenáno bylo 13 za sebou jdoucích scanů s 30s čistěním elektrodového povrchu mícháním s vloženým potenciálem + 2400 mV. Měřeno na BDD filmu s obsahem bóru 1000 ppm.

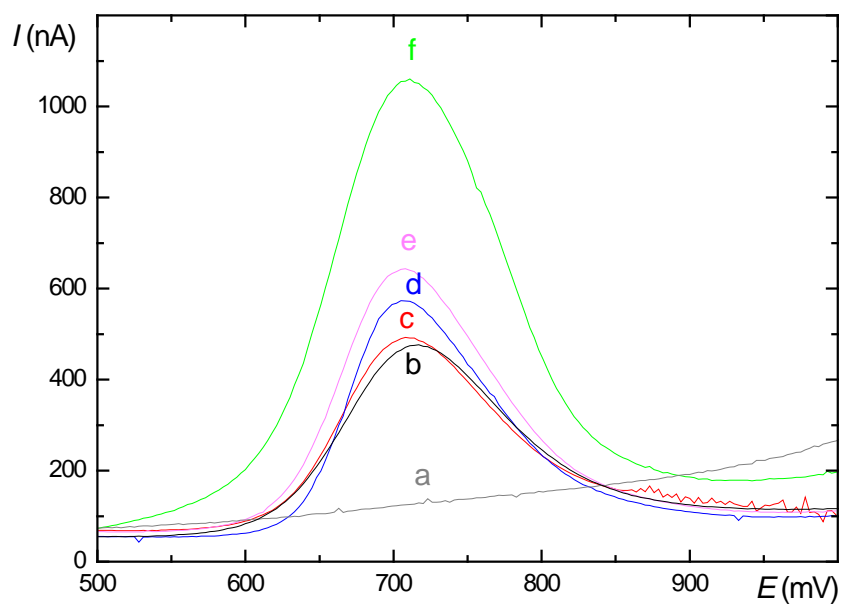
### 3.2.2. Vliv koncentrace bóru na charakteristiky signálu 2-AB při diferenční pulzní voltametii

Na obrázku 17 jsou zaznamenány DP voltamogramy 2-aminobifenylu pro všechny diamantové filmy o koncentracích dopantu 500 ppm – 8000 ppm, které byly zaznamenány při měření koncentračních závislostí. Mezi scany byl stanovovaný roztok mechanicky a elektrochemicky čistěn vloženým potenciálem + 2400 mV po dobu 30 s, jak je popsáno v předchozí kapitole. Statistické vyhodnocení proudové odezvy při stanovení 2-AB pro deset záznamů, které bylo provedeno nezávisle na měření koncentračních závislostí, je uvedeno v tabulce 13. Z obrázku 17 i z tabulky 13 je zřejmé, že obecným trendem je zvyšování proudové odezvy 2-AB s rostoucí koncentrací bóru v diamantovém filmu. Rozdíl výšek píků zaznamenaných v tabulce 13 a zobrazených na obrázku 17 je dán rozptylem měření, které bylo prováděno s časovým odstupem několika dnů, a také opakovaným umístěním destičky s deponovaným BDD do elektrodového těla. Elektroaktivní povrch tak není identický a může docházet



i k malým odchýlkám plochy elektroaktivního povrchu. Rozptýl výšky píku pro 2-AB o koncentraci  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  byl v rozmezí 200 nA, pouze pro 8000 ppm BDD elektrodu byl vyšší (cca 300 nA).

Potenciál píku se s rostoucí koncentrací dopantu mírně posouvá k méně pozitivnímu potenciálu.



**Obr. 17:** DP voltamogramy 2-AB o koncentraci  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  v prostředí BR pufru o pH 7,0 na BDD filmech o různém obsahu bóru: (a) základní elektrolyt (BDD film 500 ppm) (b) 500 ppm, (c) 1000 ppm, (d) 2000 ppm, (e) 4000 ppm, (f) 8000 ppm. Graf byl vytvořen ze čtvrtých scanů měření kalibračních závislostí.

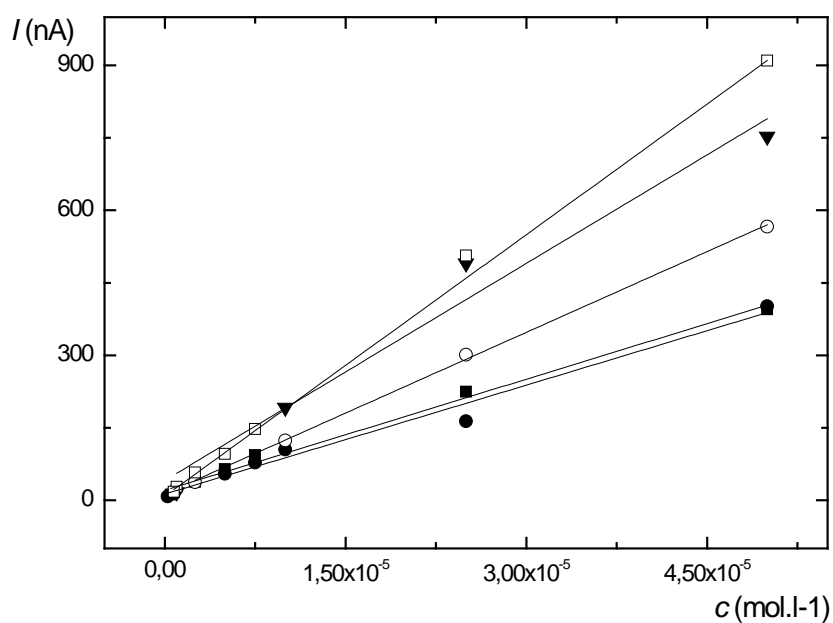
**Tabulka 13:** Potenciál píku  $E_p$  a statistické vyhodnocení proudové odezvy při DP voltametrickém stanovení 2-AB o koncentraci  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ . Bylo vyhodnoceno deset záznamů.

	500 ppm	1000 ppm	2000 ppm	4000 ppm	8000 ppm
$E_p$ (mV)	$720 \pm 1$	$709 \pm 1$	$707 \pm 1$	$699 \pm 2$	$709,1 \pm 1$
$I_p$ (nA)	249,0	527,4	669,5	629,7	637,2
s	9,2	14,0	19,5	8,8	5,8
$s_r(\%)$	3,7	2,7	3,0	1,4	0,9

Pro určení opakovatelnosti měření bylo zaznamenáno a vyhodnoceno deset křivek pro všechny diamantové filmy z Fyzikálního ústavu AV ČR. Čištění mezi scany bylo provedeno mícháním 30 s při vloženém potenciálu + 2400 mV. Ze zaznamenaných směrodatných odchylek z tabulky 13 je zřejmé, že směrodatná odchylka výšky píku klesá s koncentrací bóru v diamantovém filmu. Hodnoty potenciálů píku byly vždy v rozmezí 2 mV.

### 3.2.2. Kalibrační závislost 2-AB, mez stanovitelnosti a detekce

Kalibrační závislosti byly měřeny v koncentračním rozmezí  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  až  $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ . Z obr. 17 je vidět, že se zvyšující se koncentrací bóru v diamantovém filmu se zvyšuje proudová odezva 2-aminobifenyly. Tento trend vykazují i naměřené kalibrační závislosti (obr. 18), kdy citlivost stanovení roste s koncentrací bóru v BDD filmu – viz parametry v tabulce 14. Příslušné meze detekce a stanovitelnosti jsou shrnuty v tabulce 15. Mez stanovitelnosti byla vypočítána jako desetinasobek a mez detekce jako trojnásobek směrodatné odchylky desetinasobného měření nejnižší koncentrace 2-aminobifenyly dělený směrnici kalibrační závislosti. (viz. tabulka 14). Statisticky vypočítaná relativní směrodatná odchylka stanovení byla pro diamantové filmy s koncentrací dopantu od 2000ppm do 8000 ppm přibližně 8 %. Pro diamantové filmy s obsahem bóru 500 a 1000 ppm byla relativní směrodatná odchylka stanovení vypočítána na přibližných 14 %. Je zřejmé, že mez detekce/stanovitelnosti s rostoucí koncentrací bóru v BDD filmu klesá, rozdíl mezi elektrodou 500 ppm ( $\text{LOD} = 7,16 \cdot 10^{-07}$ ) a 8000 ppm ( $\text{LOD} = 2,08 \cdot 10^{-07}$ ) je zhruba trojnásobný.



**Obr. 18:** Závislost výšek píků na koncentraci 2-AB v Brittonově–Robinsonově pufru o pH 7,0, měřené diamantovými filmy o různých koncentracích bóru: (■) 500 ppm, (●) 1000 ppm (○) 2000 ppm, (▼) 4000 ppm, (□) 8000 ppm.

**Tabulka 14:** Parametry lineární závislosti výšky píku na koncentraci roztoku 2-aminobifenylu.

$c$ bóru (ppm)	směrnice ( $\text{nA.l.mol}^{-1}$ )	úsek (nA)	korelační koeficient - R
500	$7,67 \cdot 10^6 \pm 0,27 \cdot 10^6$	$20,27 \pm 5,85$	0,992
1000	$7,52 \cdot 10^6 \pm 0,45 \cdot 10^6$	$12,51 \pm 9,88$	0,978
2000	$1,11 \cdot 10^7 \pm 0,21 \cdot 10^6$	$13,0 \pm 6,10$	0,998
4000	$1,49 \cdot 10^7 \pm 1,75 \cdot 10^6$	$40,77 \pm 40,99$	0,959
8000	$1,80 \cdot 10^7 \pm 0,88 \cdot 10^5$	$8,48 \pm 1,83$	0,999

**Tabulka 15:** Hodnoty meze stanovitelnosti a detekce pro stanovení 2-aminobifenyly v závislosti na koncentraci bóru v diamantovém filmu.

<i>c</i> bóru (ppm)	500	1000	2000	4000	8000
<i>LOD</i>	$7,16 \cdot 10^{-07}$	$4,75 \cdot 10^{-07}$	$7,99 \cdot 10^{-07}$	$4,77 \cdot 10^{-07}$	$2,08 \cdot 10^{-07}$
<i>LOQ</i>	$2,39 \cdot 10^{-06}$	$1,58 \cdot 10^{-06}$	$2,66 \cdot 10^{-06}$	$1,59 \cdot 10^{-06}$	$6,94 \cdot 10^{-07}$

#### 4. Závěr

V rámci řešení tématu bakalářské práce byla provedena elektrochemická charakterizace BDD filmů nově připravených na Fyzikálním ústavu AV ČR s koncentrací bóru (poměrem B/C v reakční směsi) 500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm, 4000 ppm a 8000 ppm. Byl studován vliv koncentrace bóru na odezvu redoxních systémů  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  a  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$  a šířku potenciálového okna vybraných základních elektrolytů. Dále byl studován vliv koncentrace bóru na parametry píku a stanovení 2-aminobifenyly diferenční pulzní voltametrií.

Lze určit tyto závěry:

1) Po aktivaci BDD filmů anodickou oxidací v kyselém prostředí vložení potenciálu v oblasti rozkladu základního elektrolytu (+ 2,4 V) se odezvy redoxních systémů  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  a  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$  ustalují všechny elektrody vykazují quasireversibilní chování. Elektrodová reakce je řízena difúzí

2) Byla testována potenciálová okna těchto základních elektrolytů:  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  KCl,  $1 \text{ mmol.l}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a BR pufr o pH 7,0. Bylo zjištěno, že s rostoucí koncentrací bóru v BDD filmu, se výrazně zužuje potenciálové okno z katodické strany. Na anodické straně není zúžení potenciálového okna tak průkazné, nicméně rozdíl krajního anodického potenciálu pro elektrodu s nejvyšší a nejnižší koncentrací byl zaznamenán na všech studovaných BDD filmech v rozmezí přibližně 150 mV – 250 mV. Celkově se tedy potenciálové okno s rostoucí koncentrací bóru zužuje.

3) Výška píku 2-aminobifenyly pro diferenční pulsní voltametrii roste s rostoucí koncentrací bóru v BDD filmu. Mez detekce leží pro všechny filmy v koncentračním řádu  $10^{-7}$  mol.l<sup>-1</sup> a s rostoucí koncentrací bóru v BDD filmu klesá, rozdíl mezi elektrodou 500 ppm (LOD =  $7,16 \cdot 10^{-07}$ ) a 8000 ppm (LOD =  $2,08 \cdot 10^{-07}$ ) je zhruba trojnásobný. Se zvyšující se koncentrací bóru v BDD filmu se zlepšuje opakovatelnost výšky píku 2-AB.

## Literatura

1. Musilova, J.; Barek, J.; Peckova, K., Využití diamantových filmových elektrod dopovaných bórem pro stanovení organických látek. *Chem. Listy* **2009**, 103 (6), 469-478.
2. Fujishima, A. E., Y.; Rao, N., T.; Tryk, A., D., *Diamond Electrochemistry*. Elsevier Science: **2005**; p 586.
3. Cvačka, J.; Swain, G. M.; Barek, J.; Zima, J., Stanovení aminoftalenů a aminobifenylů kapalinovou chromatografií s amperometrickou detekcí na diamantové elektrodě. *Chem. Listy* **2002**, 96 (1), 33-38.
4. Holt, K. B.; Bard, A. J.; Show, Y.; Swain, G. M., Scanning electrochemical microscopy and conductive probe atomic force microscopy studies of hydrogen-terminated boron-doped diamond electrodes with different doping levels. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108 (39), 15117-15127.
5. Vyskočil, V.; Danhel, A.; Fischer, J.; Novotný, V.; Deylová, D.; Musilová-Karaová, J.; Maixnerová, L.; Pecková, K.; Barek, J., Krása a užitečnost nových elektrodových materiálů. *Chem. Listy* **2010**, 104 (12), 1181-1195.
6. Pleskov, Y. V., *Electrochemistry of diamond: A review*. *Russ. J. Electrochem* **2002**, 38 (12), 1275-1291.
7. Dandy, D. S.; Coltrin, E., M., *Deposition chemistry: Deposition Pathways, Nucleation, and Growth*. In *Diamond thin films handbook* **2002**
8. Karásová, M. *Depozice mikro- a nanokrystalických deiamantových vrstev metodou PECVD*. Masarykova univerzita, Brno, **2007**.
9. Fischer, A. E.; Show, Y.; Swain, G. M., Electrochemical performance of diamond thin-film electrodes from different commercial sources. *Anal. Chem.* **2004**, 76 (9), 2553-2560.
10. [www.adamanttec.com](http://www.adamanttec.com). (accessed 28. 3. **2013**).
11. Barek, J.; Jandova, K.; Peckova, K.; Zima, J., Voltammetric determination of aminobiphenyls at a boron-doped nanocrystalline diamond film electrode. *Talanta* **2007**, 74 (3), 421-426.
12. Zavazalova, J.; Dejmekova, H.; Barek, J.; Peckova, K., Voltammetric and Amperometric Determination of Mixtures of Aminobiphenyls and Aminonaphthalenes Using Boron Doped Diamond Electrode. *Electroanalysis* **2013**, 25 (1), 253-262.
13. Maixnerova, L.; Barek, J.; Peckova, K., Thin-Layer and Wall-Jet Arrangement of Amperometric Detector with Boron-Doped Diamond Electrode: Comparison of Amperometric Determination of Aminobiphenyls in HPLC-ED. *Electroanalysis* **2012**, 24 (3), 649-658.
14. Suffredini, H. B.; Pedrosa, V. A.; Codognoto, L.; Machado, S. A. S.; Rocha-Filho, R. C.; Avaca, L. A., Enhanced electrochemical response of boron-doped diamond electrodes brought on by a cathodic surface pre-treatment. *Electrochim. Acta* **2004**, 49 (22-23), 4021-4026.