



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV BIOMEDICÍNSKÉHO INŽENÝRSTVÍ

DEPARTMENT OF BIOMEDICAL ENGINEERING

VLIV ZPŮSOBU PŘEDÚPRAVY TIŠTĚNÝCH UHLÍKOVÝCH ELEKTROD NA JEJICH ELEKTROCHEMICKÉ CHOVÁNÍ

EFFECT OF PRETREATMENT METHODS ON ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF SCREEN-PRINTED
CARBON ELECTRODES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Vojtěch Weiss

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Petra Majzlíková, Ph.D.

BRNO 2017

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Biomedicínské inženýrství a bioinformatika**

Ústav biomedicínského inženýrství

Student: Bc. Vojtěch Weiss

ID: 136495

Ročník: 2

Akademický rok: 2016/17

NÁZEV TÉMATU:

Vliv způsobu předúpravy tištěných uhlíkových elektrod na jejich elektrochemické chování

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

1) Seznamte se s problematikou tištěných elektrochemických senzorů a metodami vhodnými pro jejich elektrochemickou charakterizaci. 2) Provedte literární rešerši na možné techniky předúpravy povrchů pracovních elektrod. Na základě literární rešerše zvolte několik technik a proveďte předúpravu povrchu tištěných uhlíkových elektrod. 3) Pomocí Vámi zvolených elektrochemických metod proveďte elektrochemickou charakterizaci jak nepředupravených, tak předupravených elektrod. 4) Na základě získaných výsledků proveďte srovnání použitých technik předúpravy a diskutujte jejich výhody, případně nevýhody.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

[1] SZENDIUCH, I. Základy technologie mikroelektronických obvodů a systémů. Brno: VUTIUM, 2006. 396 s. ISBN 80-214-3292-6.

[2] BARD, Allen J a Larry R FAULKNER. Electrochemical methods: fundamentals and applications. 2nd ed. Hoboken: John Wiley, 2001, 833 s. ISBN 04-710-4372-9.

Termín zadání: 6.2.2017

Termín odevzdání: 19.5.2017

Vedoucí práce: Ing. Petra Majzlíková, Ph.D.

Konzultant: doc. Ing. Jana Kolářová, Ph.D.

prof. Ing. Ivo Provazník, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá charakterizací tlustovrstvého elektrochemického senzoru. Teoretická část popisuje senzor, tříelektrodivý systém, charakterizaci elektrody pomocí cyklické voltametrie a způsoby předúpravy povrchu elektrody. Experimentální část srovnává výsledky získané cyklickou voltametrií na nemodifikované, chemicky a elektrochemicky předupravené a plazmatickou oxidací modifikované elektrodě.

Abstract

The aim of this work is the thick-film electrochemical sensor characterization. In the theoretical part, the thesis describes sensor, three-electrode system, characterization electrode using cyclic voltammetry and electrode pretreatment methods. The experimental part compares the results of cyclic voltammetry of bare carbon electrodes, chemically pre-treated electrodes, electrochemically pre-treated electrodes and electrodes modified by plasma oxidation.

Klíčová slova

Elektrochemické senzory, tištěné elektrody, cyklická voltametrie, předúprava elektrody.

Key words

Electrochemical sensors, screen-printed electrodes, cyclic voltammetry, electrode pretreatment.

Bibliografická citace

WEISS, V. Vliv způsobu předúpravy tištěných uhlíkových elektrod na jejich elektrochemické chování. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2017. 59 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petra Majzlíková, Ph.D..

Prohlášení

Prohlašuji, že svoji diplomovou práci na téma *Vliv způsobu předúpravy tištěných uhlíkových elektrod na jejich elektrochemické chování* jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009Sb.

V Brně 18. 5. 2017

Bc. Vojtěch Weiss

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucí své práce, paní Ing. Petře Majzlíkové, Ph.D. za opravdu velkou trpělivost, rady a hlavně odbornou pomoc, které mi poskytla při zpracování diplomové práce.

Plazmatická modifikace vzorků byla uskutečněna ve sdílené laboratoři přípravy a charakterizace CEITEC VUT a byla hrazená z projektu CEITEC – open access LM2011020.

V Brně 18. 5. 2017

Bc. Vojtěch Weiss



Výzkum popsáný v této diplomové práci byl realizován v laboratořích podpořených z projektu SIX; registrační číslo CZ.1.05/2.1.00/03.0072, operační program Výzkum a vývoj pro inovace.



EVROPSKÁ UNIE
EVROPSKÝ FOND PRO REGIONÁLNÍ ROZVOJ
INVESTICE DO VAŠÍ BUDOUCNOSTI



Obsah

1.	Úvod	9
2.	Elektrochemické senzory	10
3.	Elektroanalytická chemie	12
3.1	Elektrodové systémy	12
3.2	Rovnovážný stav a elektrodová reakce	13
3.3	Elektrická dvojrstva	14
3.4	Referenční elektroda	14
3.5	Pomocná elektroda	15
3.6	Pracovní elektroda	15
3.7	Tištěné elektrody	16
3.8	Cyklická voltametrie	17
3.8.1	Reverzibilita systému	20
3.8.2	Reakční mechanismy	23
3.8.3	Kvantitativní aplikace	23
3.9	Předúprava tištěných uhlíkových elektrod	23
4.	Experimentální část	32
4.1	Předúprava elektrod	32
4.1.1	Chemická předúprava elektrody	32
4.1.2	Elektrochemická předúprava elektrody	33
4.1.3	Plazmatická předúprava elektrody	33
4.2	Elektrochemická měření	34
4.2.1	Charakterizace studovaných elektrod pomocí cyklické voltametrie	34
4.2.2	Detekce kyseliny askorbové a dopaminu na vybraných elektrodách	35
4.3	SEM charakterizace	35
5.	Výsledky a diskuze	36
5.1	Elektrochemická charakterizace	36
5.2	Detekce kyseliny askorbové a dopaminu	50
5.3	Charakterizace elektrod pomocí SEM	53

6.	Závěr.....	55
7.	Literatura	57

1. Úvod

Senzory obecně jsou velmi důležité pro mnohé použití. Jejich uplatnění je stále větší a jejich specializace se rozvíjejí. Dochází k vývoji různých automatizovaných zařízení, která využívají senzory pro detekci látek pevných, kapalných i plyných. Speciálním typem senzorů jsou elektrochemické senzory, které jsou používány v analytické chemii. Pro tuto aplikaci je snaha elektrochemické senzory co nejvíce zmenšit. Je to především z důvodu možnosti měření i ve velmi malých objemech různých roztoků látek. V ideálním případě se jedná o detekci látek v objemu roztoku o velikosti kapky. Jednou z možností, jak potřebného zmenšení docílit, je využít technologii tlustých vrstev – nejčastěji sítotisk, kdy je na nevodivou podložku nanášena vodivá vrstva tvořící elektrodu.

Pro elektrochemickou detekci látek v roztocích se často využívají tříelektrodové systémy, které zahrnují pracovní, pomocnou a referenční elektrodu. Pracovní elektrody mohou být vytvořeny sítotiskem pomocí komerčních past založených na bázi uhlíku. Vytvořené elektrody bohužel nemusí mít zcela ideální vlastnosti. Je to dáno tím, že pasty obsahují kromě uhlíkových částic různé příměsi a některé z nich mohou negativně ovlivňovat elektrochemické chování těchto tištěných elektrod. Pro zlepšení vlastností elektrody je možné jejich povrch nějakým způsobem modifikovat nebo aktivovat.

Způsoby modifikace povrchu elektrody mohou být různé. Je možné upravit přímo uhlíkovou pastu přimícháním nějaké látky nebo lze upravit až výsledný povrch vzniklé elektrody. Při přimíchávání látek do pasty je cílem zlepšit vodivost a zvětšit také aktivní povrch elektrody, čímž se dosahuje lepší odezvy při měřeních. Povrch elektrody lze také zvětšit, jestliže je určitá vhodná látka nanášena na něj. Způsob nanášení a množství dané látky je stále častým předmětem výzkumu. Dále je možné povrch elektrody aktivovat odstraněním těch složek pasty, které zhoršují vodivost elektrody. Toho lze docílit například chemicky, elektrochemicky nebo s využitím plazmatu v rámci předúpravy povrchu elektrody před jejím použitím pro elektrochemickou detekci.

Tato diplomová práce se zabývá tištěnými uhlíkovými pracovními elektrodami a technikami, kterými je možné předupravit povrch těchto elektrod pro zlepšení jejich elektrochemického chování. Cílem práce bylo seznámit se s danou problematikou a zaměřit se na řešení těchto technik. Na základě řešení byla provedena předúprava povrchu tištěných uhlíkových elektrod v plazmatu, chemická a elektrochemická. Vliv způsobu předúpravy povrchu studované elektrody na její elektrochemické chování byl prostudován pomocí cyklické a lineární voltametrie.

2. Elektrochemické senzory

Přítomnost chemických prvků nebo sloučenin v našem okolí má různý vliv na životní prostředí a také člověka samotného. Je zapotřebí udržovat v tomto prostředí žádoucí látky, a naopak zamezovat nežádoucím látkám, aby toto prostředí jakýmkoliv způsobem narušovaly a poškozovaly, proto je důležité jejich množství monitorovat. Ke sledování stavu jednotlivých látek v průmyslu, v přírodě a speciálně také v lidském těle se používají senzory [1].

Chemický senzor je zařízení, které se využívá k přímému měření analytu ve vzorku. Ideálně je schopen odpovídat plynule, vratně a nepoškodovat vzorek. Skládá se z převodníku pokrytého chemickou nebo biologickou rekogniční (rozpoznávací) vrstvou, která interaguje s výsledným analytem, a chemické změny jsou převedeny na elektrický signál. Elektrochemické senzory jsou důležitou podskupinou chemických senzorů, které používají elektrodu jako převodní prvek. Tyto senzory se dělí na elektrochemické biosenzory, plynové senzory a senzory pevné fáze [2].

Senzory obsahují snímač převádějící chemickou veličinu na elektrickou, kterou je možné jednodušším způsobem přímo měřit. Základem pro měření je roztok v pevné či kapalně fázi, který slouží jako převodník neelektrické veličiny na elektrickou. Při měření se používají elektrody, s jejichž pomocí je možné kvantifikovat až několik elektrických parametrů. Konkrétně se jedná o napětí, proud nebo náboj a sleduje se jejich vztah k chemickým látkám. Hlavními výhodami jsou jednoduchost z hlediska konstrukce, nízké pořizovací náklady a výborná citlivost. Většina chemických měření vyžaduje homogenní roztok, na rozdíl od nich se elektrochemické procesy odehrávají na rozhraní elektroda-roztok. Každá z elektroanalytických metod reflektuje typ elektrického signálu sloužícího pro kvantifikaci měřené látky [1] [2].

Při měřeních se nejdříve stanovuje v roztoku bez měřené látky tzv. základní linie (baseline). Ta slouží pro ustálení elektrody v daném potenciálovém rozsahu a také se sleduje pro případ, že by elektroda vykazovala nějaké negativní jevy, které by mohly jakýmkoliv způsobem ovlivnit měření. Těmito jevy mohou být například různě velké píky nebo šum různého charakteru, které je možné od výsledné křivky odečíst. Po stanovení baseline se elektroda vloží do vzorku s analytem a měří se signál po dosažení ustáleného stavu. Základními vlastnostmi senzorů jsou:

- Citlivost – konečná ustálená změna výstupního signálu senzoru v důsledku změny koncentrace analytu. Je použit transformovaný signál, který by měl být dobře měřitelný. Změna citlivosti je kompenzována kalibrací.

- Kalibrace – senzor je vystaven různým roztokům o známé koncentraci analyzované látky, je důležitý jejich počet a rozložení, aby při měření nedocházelo k extrapolaci a měření byla dostatečně přesná.
- Linearita – v celé pracovní oblasti, od nuly až po limit, který je dán rozpustností látky. Linearity je možné případně dosáhnout matematickou transformací měřeného signálu.
- Limit detekce – nejnižší stanovitelná koncentrace analytu, ideálně dán rozlišením elektronického přístroje, reálně je zhoršován vedlejšími procesy. Je dán jako poměr velikosti signálu ku šumu roven třem.
- Šum – může být tvořen 50 Hz z rozvodné sítě, turbulencemi při míchání roztoku. Odstranit lze uspořádáním měřících obvodů nebo číslicovým zpracováním.
- Signál pozadí – signál bez přítomnosti analytu.
- Hystereze – vliv předešlých měření na současný signál, ideálně žádný vliv. Reálně může analyt narušit okolí senzoru.
- Dlouhodobá stabilita – citlivost senzoru v čase klesá z důvodu oxidace povrchu či usazování látek na povrch elektrody.
- Selektivita – odezva senzoru pouze na danou látku.
- Rychlost odezvy – závislá na rychlosti difúze z prostředí k povrchu senzoru.
- Doba odezvy – čas potřebný k dosažení určité velikosti signálu v ustáleném stavu.
- Rychlost konvekce – určena přísunem látek k senzoru, lze ovlivnit mícháním nebo tokem nosného média.
- Teplotní závislost – jestliže se nepracuje při stejných podmínkách, je třeba měřit také teplotu, která může měření ovlivnit.
- Životnost senzoru – nejčastěji dána povrchem elektrody, který může oxidovat. Je dána typem elektrody [3].

3. Elektroanalytická chemie

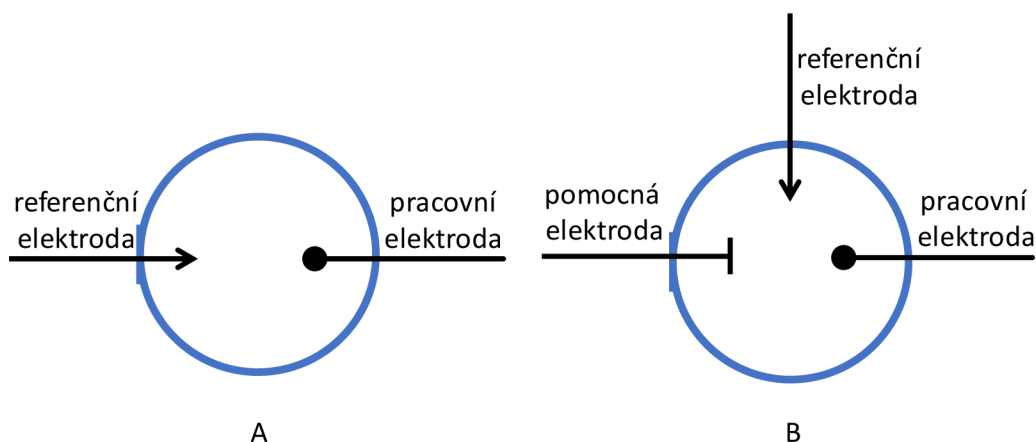
Elektroanalytickou chemii lze definovat jako část analytické chemie, která pro stanovení látek využívá elektrochemických principů. Elektroanalytické metody lze rozdělit do dvou základních skupin. První rozsáhlejší skupinu tvoří metody, které jsou založené na redoxní reakci, tj. analyt je stanoven z velikosti potenciálu, který se ustaví v důsledku redoxní rovnováhy mezi dvěma fázemi, nebo z velikosti proudu či náboje potřebného k jeho oxidaci nebo redukci. Jedná se o metody elektrochemické. Druhou méně početnou skupinu pak tvoří metody založené na měření elektrických vlastností roztoku jako celku (vodivost či permitivita) a jsou nazývány metodami elektrometrickými. Současný vývoj elektroanalytických metod velmi úzce souvisí s pracovními elektrodami, které jsou značně rozvíjeny díky rychlému vědeckému a technologickému pokroku [4].

3.1 Elektrodové systémy

Při elektrochemických analýzách se využívá elektrochemický článek – pro voltametrická měření tzv. voltametrická cela. Tento systém může být dvouelektrodový nebo tříelektrodový.

Dvouelektrodové systémy využívají elektrody pracovní (měřicí) a referenční (srovnávací), která je většinou s analyzovaným roztokem spojená solným můstkem. Jestliže přidáme třetí (pomocnou) elektrodu, získáme systém tříelektrodový. Napětí ze zdroje na pracovní a referenční elektrodě se měří voltmetrem, proud procházející článkem je měřen ampérmetrem. Referenční elektroda je nepolarizovatelná a potenciál je na ní konstantní [4].

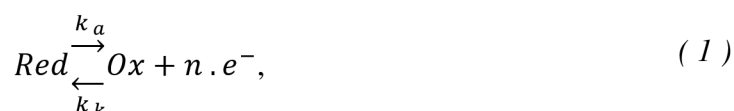
U dvouelektrodového systému není potenciál přesně znám, protože se část napětí ztratí na odporu analyzovaného vzorku. V praxi se proto častěji využívá tříelektrodové zapojení (Obr. 3.1). Proud prochází mezi pomocnou a pracovní elektrodou a potenciál se měří mezi měřicí a srovnávací elektrodou za bezproudového stavu. Jako zdroj napětí se používá potenciostat, který udržuje potenciál pracovní elektrody na požadované hodnotě. Potenciostat neustále srovnává nastavený potenciál s aktuálně změřeným potenciálem a úbytek napětí na odporu roztoku ihned vyrovnává změnou napětí na pomocné elektrodě [4].



Obr. 3.1 Schematické znázornění elektrochemických cel využívaných v elektroanalytických metodách, A – dvouelektrodová cela, B – tříelektrodová cela podle [4]

3.2 Rovnovážný stav a elektrodová reakce

Chemické rovnováhy v analytu mají dynamický charakter a děje mohou probíhat oběma směry reakce. Aktuálně převládající směr závisí pouze na aktuálních podmínkách daného systému. Na pracovní elektrodě probíhá redoxní reakce popsána rovnicí:



Ox – oxidovaná forma látky

Red – redukováná forma látky

n – počet vyměněných elektronů

k_k, k_a – rychlostní konstanty katodické a anodické reakce [4].

Tento děj probíhá současně, oxidace zvyšuje oxidační číslo a atom ztrácí elektrony, při redukcí se snižuje oxidační číslo a atom přijímá elektrony. Pro elektrodovou redoxní reakci platí Nernstova rovnice (2) definující závislost rovnovážného potenciálu na aktivitě elektroaktivních látek, které mohou reagovat na pracovní elektrodě a řídí se zákony termodynamiky [4]:

$$E_c^0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_a^0}{k_k^0}, \quad (2)$$

E_c^0 – normální potenciál

R – molární plynová konstanta ($R=8,31441 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

T – absolutní teplota [K]

n – počet vyměněných elektronů

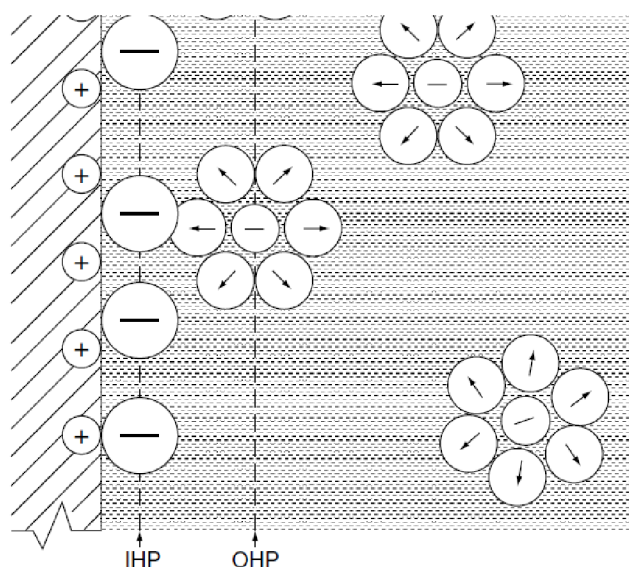
F – Faradayova konstanta ($F=9,648.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$)

k_k, k_a – rychlostní konstanty katodické a anodické reakce [4].

Proud vznikající na elektrodě v důsledku oxidační nebo redukční reakce se nazývá Faradaický proud. Ten přímo měří rychlost redoxní reakce, výsledná závislost proudu na potenciálu je známá jako voltamogram (viz Cyklická voltametrie 3.8) [2].

3.3 Elektrická dvojvrstva

Elektrická dvojvrstva je pole nabitých částic nebo orientovaných dipólů, které se nachází na každém materiálovém rozhraní. V elektrochemii tato vrstva reflektuje zóny iontů v roztoku kompenzující přebytek náboje na elektrodě. Pozitivně nabitá elektroda přitahuje vrstvu negativních iontů a naopak. Vzhledem k tomu, že rozhraní musí být neutrální, tak vrstva iontů je opačně nabitá oproti elektrodě [2].



Obr. 3.2 Schéma elektrické dvojvrstvy: vnitřní Helmholzova rovina (IHP) – kompaktní vrstva a vnější Helmholzova rovina (OHP) – difúzní vrstva [2]

Vnitřní vrstva, která je blíž elektrodě, je známá jako vnitřní Helmholzova rovina (IHP) – kompaktní vrstva, která obsahuje částice nerozpuštěné v roztoku, a je ohraničena středy těchto částic. Další vrstva, vnější Helmholzova rovina (OHP) – difúzní vrstva prochází středy rozpuštěných iontů při jejich nejbližším kontaktu s povrchem elektrody (Obr. 3.2). Toto uspořádání se chová jako kondenzátor. Jeho kapacita je ovlivněna složením elektrolytu (obvykle $10\text{--}40 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$). Kondenzátor dvojvrstvy je kombinací kondenzátoru kompaktní vrstvy a difúzní vrstvy zapojené v sérii. Potenciál v kompaktní vrstvě je výrazně vyšší než potenciál v difúzní vrstvě. Při analytických měřeních se vlastnosti dvojvrstvy potlačují použitím základního elektrolytu a změřením baseline [2] [4].

3.4 Referenční elektroda

Na referenční elektrodě, která je nepolarizovatelná, se nastavuje potenciál pracovní elektrody. Potenciál je přesně definovaný a časově stálý. Při měřeních jsou jemné odchylky měřeny voltmetrem. Jedná se o elektrody II. druhu, které jsou tvořeny kovem pokrytým vrstvou

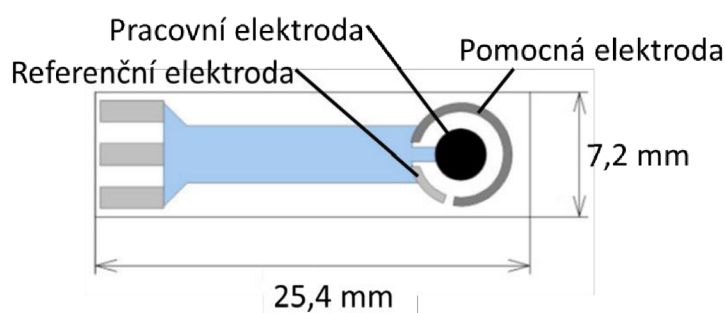
málo rozpustné soli v roztoku obsahujícím anionty této soli. Obvykle je tato elektroda argentchloridová, merkurosulfátová nebo kalomelová [1] [4].

Argentchloridová elektroda je tvořena stříbrem pokrytým AgCl v nasyceném roztoku KCl. Její potenciál oproti standardní vodíkové elektrodě je 197 mV. Merkosulfátová elektroda je tvořena rtuť pokrytou Hg₂SO₄ v nasyceném K₂SO₄ a její potenciál proti vodíkové elektrodě je 640 mV. Kalomelová elektroda je také tvořena rtuť, avšak pokrytou Hg₂Cl₂ v nasyceném roztoku KCl. Její potenciál proti vodíkové elektrodě je 244 mV. Elektrody argentchloridová a kalomelová nejsou vhodné ke sledování koncentrace chloridových iontů, a navíc nasycený roztok KCl může kontaminovat vzorek (přes solný můstek) [4].

3.5 Pomocná elektroda

Pomocná elektroda se využívá u tříelektrodevého systému, odvádí proud z referenční elektrody. Tyto elektrody musí být elektrochemicky neaktivní a dobře vodivé. Používá se inertní kov – platina, zlato, nerez nebo uhlík a obvykle má větší povrch než referenční elektroda [1] [4].

Z důvodu miniaturizace systému je důležité zmenšit také referenční a pomocnou elektrodu, aby bylo možné měřit ve velmi malých objemech (například kapka). Na Obr. 3.3 je návrh tříelektrodevého systému včetně přívodních kontaktů připravený tlustovrstvou technologií [5] [6].



Obr. 3.3 Návrh miniaturizovaného tříelektrodevého systému pro přípravu tlustovrstvou technologií [6]

3.6 Pracovní elektroda

Tato elektroda je velmi důležitá, protože se na jejím povrchu odehrává detekce analytu rozpuštěného v roztoku. Měla by být schopna poskytnout co nejlepší poměr signál-šum a dobrou opakovatelnost měření. Z hlediska materiálu může být rtuťová (využívá se v polarografii) nebo z tuhých materiálů, kterých je velké množství (např. uhlík a platina) [2] [3] [4].

Při měřeních je důležitý potenciálový rozsah (také potenciálové okno), aby nedocházelo k elektrochemickému rozkladu materiálu elektrody nebo látek na elektrodě nanesených. Rozsah závisí především na elektroaktivní části elektrody, rozpouštědle a základním elektrolytu [1] [4].

V průběhu elektrolýzy se na tuhé elektrodě vytváří filmy látek adsorbovaných z roztoku nebo látek vznikajících v důsledku elektrodových reakcí. Povrch elektrody se také může oxidovat nebo redukovat a z toho důvodu se mohou lišit polarizační křivky opakujících se měření. Mezi výhody elektrod z tuhých materiálů oproti rtuťové elektrodě patří: schopnost stanovit látky při pozitivních potenciálech, možnost měřit v průtočných systémech, lze z nich vytvořit mikroelektrody, jejich povrch lze modifikovat za účelem selektivity a především nejsou toxické na rozdíl od rtuti [4].

Základní tuhé elektrodové materiály jsou platina, zlato a uhlík v různých podobách od grafitu po diamant. Pro speciální účely to mohou být stříbro, wolfram, měď, bismut, amalgám, kdy se využívá specifických vlastností těchto materiálů. Za účelem miniaturizace senzorů (například ve formě čipu) se využívají technologie tenkých a tlustých vrstev. Kromě jejich zmenšení geometrického se minimalizují parazitní impedance a šum k nárůstu rychlosti zpracování signálu. Sensory připravené technologií tenkých vrstev jsou velmi přesné, stabilní, spolehlivé a je možné je integrovat do integrovaných obvodů. Vrstvy (obvykle do 1 μm) se připravují napařováním, naprašováním, elektrodepozicí, sol-gel technikami a laserovou depozicí a jejich následným leptáním. Tlustovrstvá technologie využívá pro přípravu pasty a je popsána dále [4] [5].

3.7 Tištěné elektrody

Tištěné senzory se vytvářejí tlustovrstvou technologií. Technologie tlustých vrstev je specifická nanášením vrstev o tloušťce desítek mikrometrů nevakuumovou technikou. Vytváření vrstev touto metodou je jednoduché, levné a dalším kladem je snadná kombinace s elektrickými součástkami nebo obvody. Oblastí, ve které se v současnosti tato technologie hojně využívá, je vývoj a výroba senzorů či elektrodových systému. Materiál, který se využívá k vytváření vrstev tlustovrstvou technologií, se označuje jako pasta. Tato pasta se skládá ze tří složek – funkční, tavivové a pojivové [5] [7].

Funkční složka určuje charakter pasty. Vodivé materiály obsahují drahé kovy a izolační materiály obsahující dielektrické částice a skelné frity. Odporové materiály závisí na použitém odporovém systému, jehož základ může být tvořen směsí drahých kovů nebo oxidy. Velikost částic musí být menší než velikost oka síta [7].

Tavivová složka vytváří vazbu mezi funkční složkou a substrátem. Používá se nízkotavných skel s teplotou měknutí již od 600 °C. Je důležité, aby se tato část stala při vypálení podporou funkční složky [7].

Pojivová složka dodává pastě viskózní vlastnosti důležité pro tisk. Bývá tvořena organickými látkami (např. terpinol). Tato složka se při tepelném zpracování odpaří a další funkčnost v pastě tím ztrácí [7].

Metodou, která se využívá nejčastěji při nanášení past, je **sítotisk**. Sítotisková šablona určí tvar obrazce, který nanese na substrát. Šablona je vytvořena ze syntetických vláken nebo nerezové oceli a umístěna v pevném rámečku. Přes tuto šablonu se pasta nanáší ručně či strojově [7].

Šablonový tisk na rozdíl od sítotisku používá vytvořený motiv na kovové šabloně. Do volných prostor je nanesena pasta. Tento způsob je vhodný k nanášení souvislých ploch, ale naopak není vhodný pro dlouhé nebo složité čáry [7].

Nejpřesnější metodou je **popis**. Programově řízený diamant svým hrotem nanáší na substrát pastu s přesností několika mikrometrů. Tento způsob nanášení je však velmi nákladný [7].

Tlustovrstvé senzory založené na vlastnostech past mají schopnost reagovat na podněty vnějšího okolí změnou některých svých parametrů. Tlusté vrstvy si přesto zachovávají původní rysy jako je vysoká odolnost a stabilita. Díky této jejich schopnosti lze získat reprodukovatelnost těchto senzorů. Pasty využívané v oblasti těchto senzorů lze rozdělit na standardní a speciální. Standardní pasty jsou vodivé, odporové nebo dielektrické. Speciální pasty se připravují přímo pro dané sensorické aplikace [5].

Uhlíkové tištěné elektrody využívající grafitový prášek mohou být jednoduše obnovitelné a jejich povrch se dá modifikovat. Ve srovnání s kovovými elektrodami se vyznačují nižším zbytkovým proudem, menší náchylností k oxidaci povrchu a velkou výhodou je jejich nízká cena [2] [4].

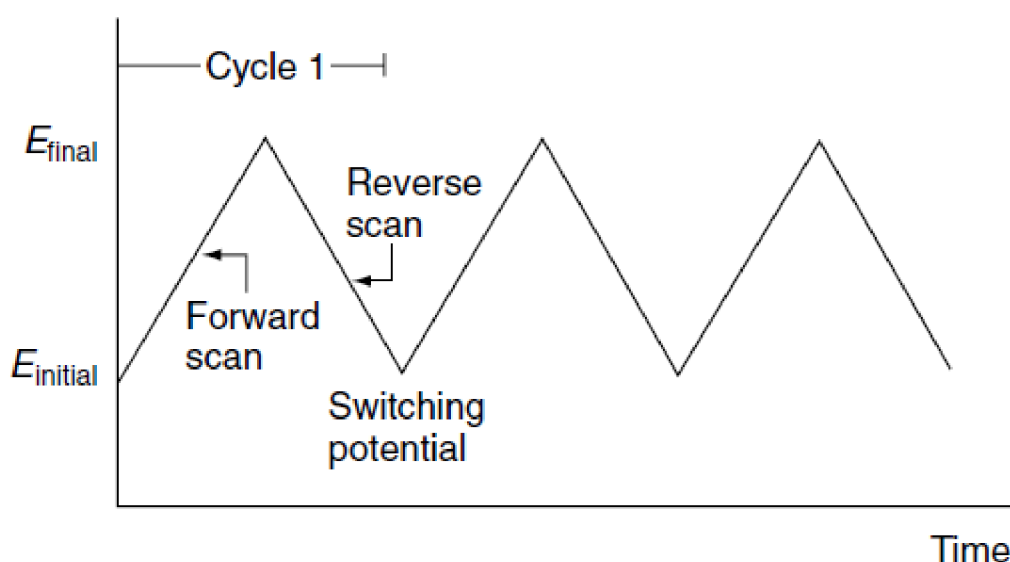
Výběr pasty značně ovlivňuje reaktivitu elektrody. Zvyšování podílu pojiva má za následek snížení přenosové rychlosti elektronů a také proudu pozadí. Elektroda bez přítomnosti pojiv vykazuje velmi rychlý pohyb elektronů, čímž se přibližuje rychlosti kovových povrchů elektrod. Přes velkou oblíbenost uhlíkových pastových elektrod dosud nebylo plně porozuměno jejich chování. Nevýhodou uhlíkových past je tendence organického pojiva se rozpouštět do roztoku obsahujícího organické rozpouštědlo [2].

3.8 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie je nejrozšířenější metoda používaná pro získávání kvantitativních informací elektrochemických reakcí. Její velké plus je především poskytnutí informací o termodynamice redoxních reakcí, kinetice přenosu elektronů nebo adsorpčních procesech. Často bývá prvním pokusem prováděným ve studii, kdy nabízí rychlou lokaci redoxního potenciálu, dobré hodnocení efektů prostředí na redoxní proces, a tak charakterizuje systém [2].

Voltametrie obecně sleduje závislost proudu procházejícího pracovní elektrodou ponořenou v analyzovaném roztoku na potenciálu, který je vložen na tuto elektrodu z vnějšího zdroje. Vzniklá závislost je nazývána polarizační křivka (voltamogram) a signálem je velikost proudu procházejícího elektrodou v přítomnosti analytu při vhodném potenciálu. Potenciál se zobrazuje na horizontální ose (osa x) a proudová odezva se zobrazuje na vertikální ose (osa y). Přesný tvar a velikost proudové odezvy je řízen procesem elektrodové reakce. Výsledný proud je určen sumací faradaického proudu vzorku a prázdného roztoku. Rychlost takové reakce je dána nejpomalejším dějem veškerého souboru procesů [2] [4].

Při voltametrické analýze se zpravidla polarizuje elektroda v obou směrech (od záporných ke kladným potenciálům a naopak) a v roztoku tak dochází k oxidačně redukčním reakcím. Potenciál pracovní elektrody nejdříve lineárně roste až do maximálního potenciálu, poté lineárně klesá zpět do počátečního potenciálu. Může se jednat o jedno nebo více cyklů voltametrie. Výsledný proudový pík odpovídá pokračující změně koncentrace gradientu v čase [2] [8].

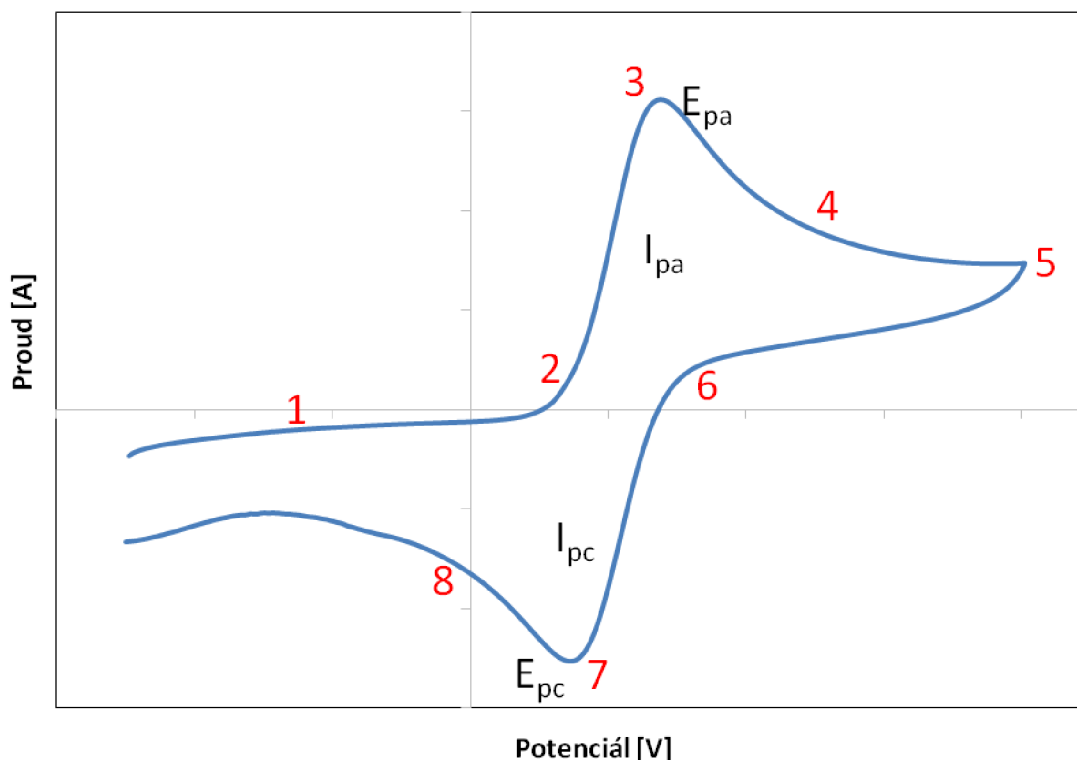


Obr. 3.4 Průběh potenciálu v závislosti na čase při cyklické voltametrii [2]

Cyklická voltametrie se využívá především při vývoji a optimalizaci elektrod. Při cyklické voltametrii (CV) je vložen na elektrody potenciál s rychlostí změny polarizace dE/dt , který je plynule zvyšován od počátečního (angl. initial) až ke zlomovému (angl. vertex) potenciálu. Tento děj se nazývá dopředný sken (angl. forward scan). Ze zlomového bodu je potenciál snižován ke konečnému (angl. final) potenciálu. Tohle se nazývá zpětný sken (angl. reverse scan) [9].

Takto může proběhnout jeden nebo více cyklů (Obr. 3.4). Pokud je na určenou metodu zvolena pouze polovina cyklu – dopředná – jedná se o techniku lineární voltametrie (LSV, angl.

linear sweep voltammetry). U cyklické voltametrie je důležitá rychlost změny potenciálu (angl. scan rate). Proudová odezva voltamogramu je lineárně závislá na rychlosti polarizace [9].



Obr. 3.5 Voltamogram redoxních procesů (upraveno podle [3])

Na Obr. 3.5 je zobrazen modelový voltamogram zobrazující závislost proudové odezvy na potenciálu. Děje na elektrodě popisují červená čísla:

- 1 Neprobíhá žádný redoxní děj (začíná v počátečním potenciálu).
- 2 Začíná probíhat oxidační děj – proud narůstá.
- 3 Maximum proudu I_{pa} při napětí E_{pa} .
- 4 Pokles proudu s vyčerpáním oxidované formy.
- 5 Mění se směr potenciálu (vertex potenciál).
- 6 Objevuje se katodický proud, redukce oxidované formy, nárůst záporného proudu.
- 7 Maximum proudu I_{pc} při napětí E_{pc} .
- 8 Pokles katodického proudu – v ideálním případě návrat do výchozího stavu až k final potenciálu [2] [3].

Při CV se používá tříelektrodové zapojení. Potenciostat nastavuje mezi pracovní a pomocnou elektrodou takový proud, aby mezi pracovní a referenční elektrodou byl požadovaný potenciál. Průběh redoxní reakce se na voltamogramu projevuje proudovým píkem. Pozice píku (potenciál) charakterizuje měřenou látku kvalitativně a výška píku

(proudová odezva) je přímo úměrná koncentraci měřené látky – charakterizuje látku kvantitativně [9].

Při voltametrických měřeních musí roztok kromě měřené látky obsahovat nadbytečné množství pomocného elektrolytu. Ve vodě to obvykle bývá vhodná sůl jako KCl, KNO₃ nebo nějaký pufr [9].

V případě, že se u pracovní elektrody nenachází žádná látka, která by se redukovala nebo oxidovala, tak jí prochází pouze kapacitní proud elektrické dvojvrstvy. Pro změnu jejího potenciálu je třeba kondenzátor nabít potřebným nábojem. Pokud je v roztoku látka, která se oxiduje nebo redukuje při určitém potenciálu, tak dochází k depolarizaci elektrody a prochází jí faradaický proud. Velikost tohoto proudu je mírou koncentrace depolarizátoru – analytu. Voltametrií je možné stanovit více látek v roztoku, jestliže se dostatečně liší potenciálem pro oxidaci nebo redukci. [4].

3.8.1 Reverzibilita systému

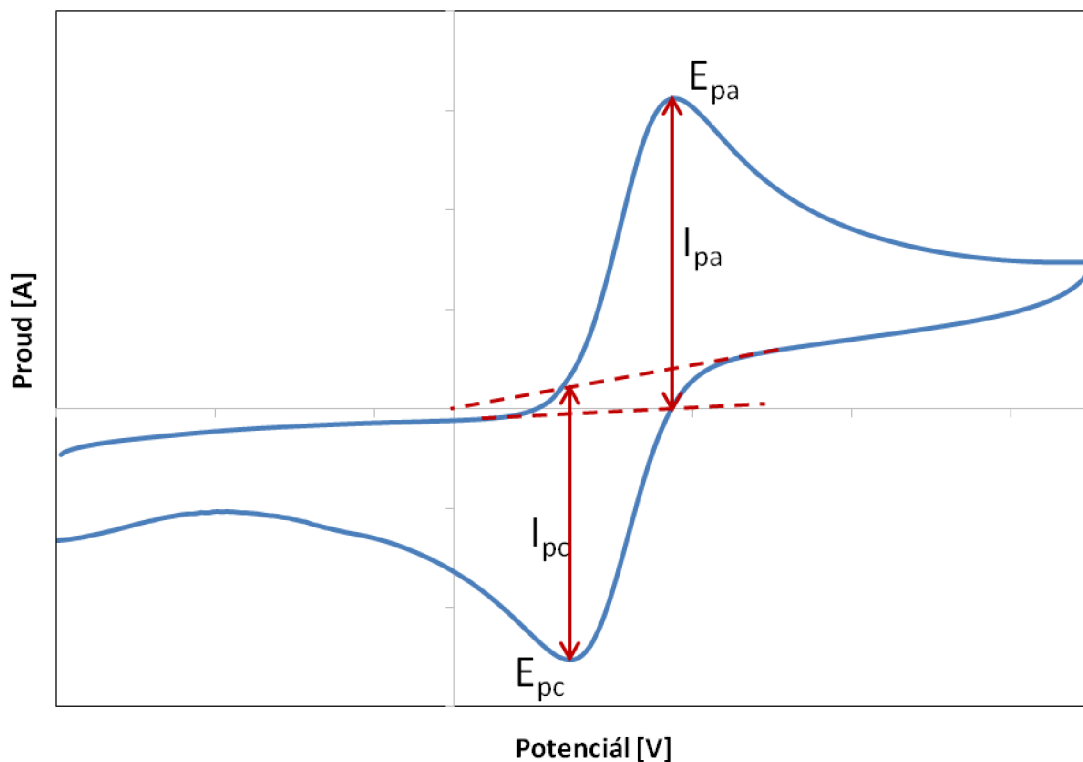
Rychlost elektrodového děje se v elektrochemii označuje jako reverzibilita. Stupeň reverzibility je dán hodnotou aktivačního přepětí. V případě že systém vykazuje nulové přepětí a tedy nekonečně velkou rychlostní konstantu, tak se stačí ustavovat rovnováha mezi oxidovanou a redukovanou formou látky dle Nernstovy rovnice (2). Elektrodový děj bude v tomto případě dokonale reverzibilní. Při narůstání hodnoty přepětí pak narůstá i stupeň ireverzibility systému [4].

V elektrochemické praxi jsou velmi důležitá přepětí vodíku a kyslíku z důvodu prostředí, ve kterém se pracuje – vodné roztoky. Vysoké hodnoty přepětí dovolují měřit různé elektrodové reakce bez elektrolýzy vody [4].

V praxi je snaha o dosažení co největší aktivní plochy elektrody při zachování geometrických rozměrů. Toho je dosahováno různými způsoby modifikace. Aktivní plocha elektrody se poté počítá pomocí Randles-Ševčíkovy rovnice (3). Podmínkou této rovnice je reverzibilita voltamogramu. V opačném případě se rovnice rozšiřuje o koeficient přenosu náboje, počet elektronů při přechodu náboje a mění se konstanta. Způsob odečítání hodnot anodického a katodického proudu I_{pa} a I_{pc} je zobrazen na Obr. 3.6 [2] [9].

$$I_{pc} = I_{pa} = 2,69 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n^{\frac{3}{2}} \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot c \cdot v^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

kde I_{pa} [A] je anodický iontový proud, I_{pc} [A] je katodický iontový proud, A [cm²] je aktivní plocha elektrody, n je počet vyměňovaných elektronů, D je difúzní koeficient, c [mol.cm⁻³] je objemová koncentrace, v [V.s⁻¹] je rychlost polarizace [2].



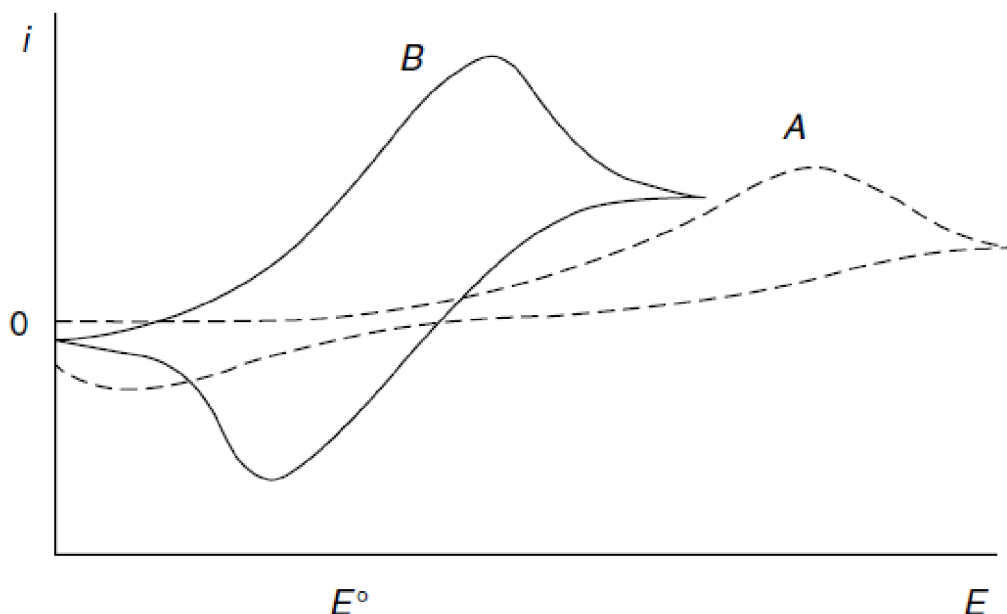
Obr. 3.6 Cyklický voltamogram a určení proudů I_{pa} a I_{pc} a jim odpovídajících potenciálů E_{pa} a E_{pc} (upraveno podle [9])

Rozdíl mezi anodickým a katodickým potenciálem je dán rovnicí:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0,059}{n}, \quad (4)$$

kde E_{pa} [V] je anodický potenciál, E_{pc} [V] je katodický potenciál a n je počet vyměňovaných elektronů [2].

Jestliže je rozdíl $E_{pc} - E_{pa}$ větší než 70 mV (tato hodnota je tolerována v praxi), jedná se o nereverzibilní nebo částečně reverzibilní redoxní systém. Voltamogramy mají jednotlivé píky od sebe více vzdáleny, jak může být vidět na Obr. 3.7 [2].



Obr. 3.7 Cyklické voltamogramy pro nereverzibilní (křivka A) a kvazireverzibilní redoxní systém (křivka B) [2]

Ireverzibilní systémy jsou charakteristické snížením píků a také jejich velkou vzdáleností, protože dochází k pomalé výměně elektronů. Potenciál píku je závislý na rychlosti reakce a v tomto případě se Randles – Ševčíkova rovnice nabývá tvar:

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[0,78 - \ln \frac{k^0}{D^{1/2}} + \ln \left(\frac{\alpha n_a F v}{RT} \right)^{1/2} \right], \quad (5)$$

kde α je koeficient přenosu, n_a je počet elektronů vyměněných při přechodu náboje. E_p je potenciál větší než potenciál standardní E_0 , k^0 je standardní rychlostní konstanta elektrodové reakce, R je molární plynová konstanta, T je absolutní teplota, F je Faradayova konstanta, v je rychlost polarizace a D je difúzní koeficient [2].

Z toho je odvozen vztah pro proud píku ireverzibilního systému:

$$I_p = (2,99 \cdot 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} A c D^{1/2} v^{1/2}, \quad (6)$$

kde α je koeficient přenosu, n_a je počet elektronů vyměněných při přechodu náboje. I_p je velikost proudu mezi katodickým a anodickým píkem, v je rychlost polarizace, D je difúzní koeficient, A je aktivní plocha elektrody a c je objemová koncentrace [2].

U kvazireverzibilního systému je proud řízen převodem náboje a přenosem hmoty. Tento proces se více blíží reverzibilnímu ději, avšak při velkých rychlostech polarizace má děj spíše ireverzibilní chování. Jak již bylo zmíněno, oba voltamogramy jsou znázorněny na Obr. 3.7 [2].

3.8.2 Reakční mechanismy

Jednou z nejdůležitějších aplikací cyklické voltametrie je kvalitativní diagnóza chemických reakcí, které předcházejí nebo mají vliv na redoxní proces. Takové reakce mají přímý vliv na povrchovou koncentraci elektroaktivních látek. Výsledné změny tvaru cyklických voltamogramů vyplývající z probíhajících reakcí, mohou být velmi důležité pro objasnění těchto reakcí a látek, které se na změnách podílí. Může se to projevit na menším reverzním píku z důvodu narušení rovnice (1) a odstranění dané látky z povrchu. Poměr I_{pa}/I_{pc} anodického a katodického proudu je v tomto případě větší než jedna. V extrémním případě nedojde k vykreslení katodického píku z důvodu vyčerpání oxidované formy na látku nepodílející se na rovnováze [2].

3.8.3 Kvantitativní aplikace

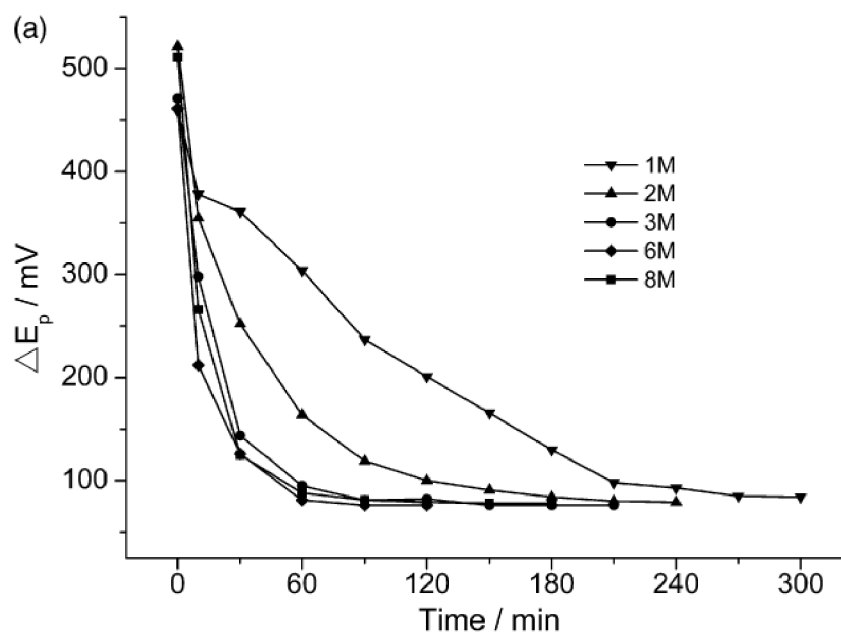
Cyklická voltametrie může být využita pro kvantitativní využití založené na měření proudového píku. Pro tyto účely je nutné využití baseline. Pro sousedící píky je baseline pro druhý pík ve směsi látek získána extrapolací při odečtení proudu prvního píku. [2].

Pouze na základě hodnoty proudu není možné stanovit koncentraci, protože nejsou známy dostatečně přesně hodnoty difúzních koeficientů analytů při daných podmínkách měření. Z tohoto důvodu je nutná kalibrace vybrané metody detekce při známých koncentracích. V extrémních případech to může být limit detekce nebo nasycený (až přesycený) roztok [4] [10].

3.9 Předúprava tištěných uhlíkových elektrod

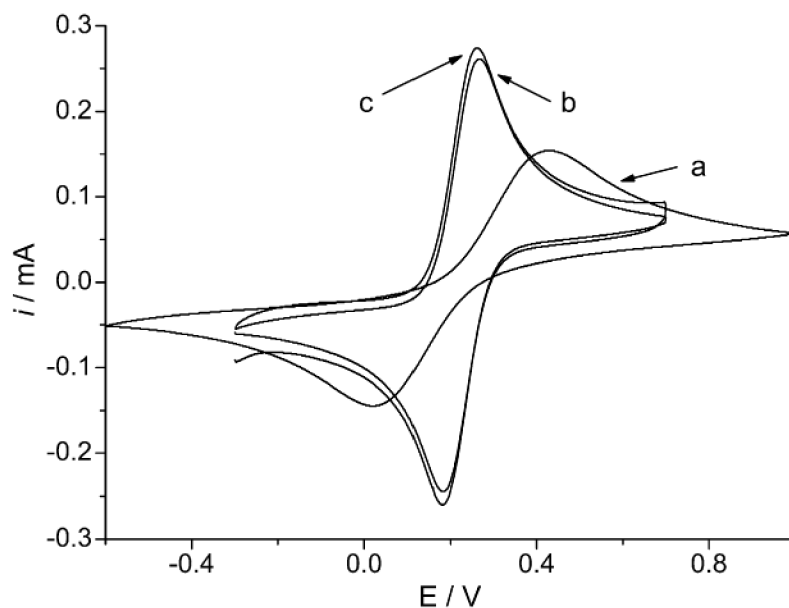
Pro zlepšení elektrochemických vlastností tištěných elektrod, které jsou tvořeny uhlíkovou pastou, se používají různé způsoby modifikace (předúpravy). Metody, které jsou k modifikaci používány, často zahrnují elektrochemickou předúpravu, chemickou předúpravu nebo předúpravu v plazmatu. Tyto metody se mohou také kombinovat, jak je popsáno dále.

Autoři v [11] popisují dva úspěšné kroky k úpravě tištěné uhlíkové elektrody (jako materiál pracovní elektrody používají uhlíkový „inkoust“ CH-1 od společnosti Jujo Chemical). V prvním kroku autoři ponořili nově připravenou tištěnou elektrodu na desítky až stovky minut do vysoce koncentrovaného roztoku NaOH (byly testovány koncentrace 1 až 8 mol.l⁻¹). Předupravenou elektrodu pak vždy očistili deionizovanou vodou. Autoři uvedli, že nejlepšího výsledku bylo dosaženo při máčení v 3M NaOH (viz Obr. 3.8). Použití vyšší koncentrace již výsledek z hlediska rozdílů potenciálů anodického a katodického píku (ΔE_p) nezlepšoval. Dále uvedli, že zároveň po době máčení větší než 60 min bylo pozorováno minimální zlepšení ΔE_p a 60 min tedy bylo autory určeno jako ideální pro chemickou předúpravu testované elektrody.



Obr. 3.8 Vliv doby chemické předúpravy v různých koncentracích NaOH na výsledný rozdíl anodického a katodického potenciálu ΔE_p [11]

Autoři v [11] dále u druhého typu předúpravy, kromě již zmíněného postupu, elektrody anodizovali v nízko koncentrovaném roztoku NaOH (testovali koncentrace NaOH 0,1 až 1 mol.l⁻¹), kdy na elektrodu aplikovali anodický potenciál od 1 do 1,4 V po periody od 10 do 30 s. Nejlepších výsledků při porovnání proudové odezvy I_p dopaminu v roztoku fosfátového pufru (PBS) bylo dosaženo anodizací po dobu 20 s při potenciálu 1,2 V v roztoku 0,5M NaOH. Píky při cyklické voltametii ΔE_p v roztoku ferro-ferrikyanidu draselného (roztok často využívaný pro charakterizaci elektrody – elektrochemický standard) se po této anodizaci přiblížily ze 480 mV (u nově připravené elektrody bez předúpravy) na asi 84 mV – zrychlení přenosu elektronů je velké (Obr. 3.9). Autoři uvedli, že hlavními důvody zlepšení je odstranění organické složky a dalších složek, které jsou součástí pasty. Dojde ke zlepšení funkčnosti a ke zdrsňení elektrody (naroste aktivní plocha elektrody). Po anodizaci už nebylo zlepšení tak výrazné při charakterizaci ve ferro-ferrikyanidu draselném, avšak při hodnocení odezvy malých biomolekul byla změna poměrně důležitá – měření proběhlo diferenční pulzní voltametrií na dopaminu a kyselině askorbové v PBS. Rozdíl potenciálů ΔE_p charakterizující rychlost přenosu elektronů byl u elektrody bez modifikace 624 mV v kyselině askorbové a 521 mV v dopaminu. Na elektrodě předupravené chemicky, máčením v hydroxidu sodném, byl rozdíl potenciálů ΔE_p 147 mV v kyselině askorbové a 221 mV v dopaminu. Elektroda anodizovaná v NaOH charakterizovaná v kyselině askorbové vykazovala poměrně velké zlepšení, kdy rozdíl potenciálů ΔE_p dosáhl 70 mV, avšak v dopaminu se již žádné další zlepšení neprojevovalo a hodnota ΔE_p byla 222 mV i po předúpravě.



Obr. 3.9 Voltamogramy naměřené v roztoku ferro-ferrikyjanidu draselného při rychlosti změny potenciálu $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ a) neupravená elektroda, b) elektroda máčená 1 h v 3M NaOH, c) elektroda máčená 1 h v 3M NaOH a anodizovaná na potenciálu 1,2 V po dobu 20 s v 0,5M NaOH [11]

V publikaci [12] je popsáno několik možností aktivace elektrody ke zlepšení její elektrochemické odezvy. Autoři využívají tiskovou uhlíkovou elektrodu (od společnosti Zensor – Tchaj-wan) k detekci aminofenolových isomerů, které jsou toxické a snadno prostupují přes kůži a membrány. Motivace k detekci je velká z důvodů genotoxických, hepatotoxických a mutagenních efektů na životní prostředí a člověka. Autoři popisovali, že elektrochemická předúprava je často používána pro svoji jednoduchost. Po této předúpravě je odstraněno organické pojivo a uhlíkové části jsou vystaveny na povrchu elektrody, jsou tedy aktivní a lépe přenášejí elektrony. Takto upravenou elektrodu je možné použít pro detekci biologicky důležitých analytů. Samotnou předúpravu autoři provedli cyklováním v 0,1M PBS (fosfátový pufr při pH 7). Cyklování zvolili od potenciálu -0,6 V a měnili horní vertex potenciál od 1 V do 2 V při rychlosti polarizace $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. K nejlepšímu oddělení jednotlivých měřených aminofenolových isomerů docházelo na elektrodách upravených do potenciálu 1,6 V. Vyšší hodnota potenciálu negativně ovlivňuje křivku – kolem potenciálu 0,05 V se objevuje další pík. Autoři testovali také vliv počtu cyklů na výslednou odezvu od 5 do 60 cyklů. Jako nejlepší metodiku předúpravy vybrali kombinaci rozsah potenciálů -0,6 až +1,6 V, rychlost změny potenciálu $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ s celkem 40 cykly. Tento způsob předúpravy způsobil morfologické změny povrchu pracovní elektrody a ovlivnil kinetiku elektronů. Tuto elektrochemickou metodu autoři srovnávali s plynovou chromatografií, HPLC (vysoce účinnou kapalinovou chromatografií), kapilární elektroforézou a spektrofotometrií. Vyhodnotili ji jako rychlejší, jednodušší, mající vysokou senzitivitu, schopnost detekovat velmi malé hodnoty. Při této metodě je možné měřit při pokojové teplotě, ve srovnání s ostatními je levnější, miniaturní

a jednorázová. Při porovnání detekčních limitů je plynová chromatografie řádově tisíckrát vyšší, kapalinová stokrát vyšší, kapilární elektroforéza má řádově desetkrát vyšší limit detekce. Z tohoto přehledu je velmi dobře patrný velký přínos elektrochemických měření [12].

Autoři v článku [13] zdůraznili široké využití tlustovrstvé technologie kvůli nízké ceně, rychlosti a jednoduchosti v klinickém, environmentálním a průmyslovém využití. Srovnávali různé komerčně připravené elektrody z celého světa. Nejlepších výsledků bylo dosaženo na elektrodě od společnosti Iva (Jekatěrinburg, Rusko). Všechny elektrody modifikovali enzymem celobiózou dehydrogenázou, která katalyzuje chemické reakce, aby bylo možné co nejlépe detekovat silně karcinogenní pyrokatechol. Před modifikací enzymem ještě tištěné elektrody předupravovali třemi rozdílnými způsoby:

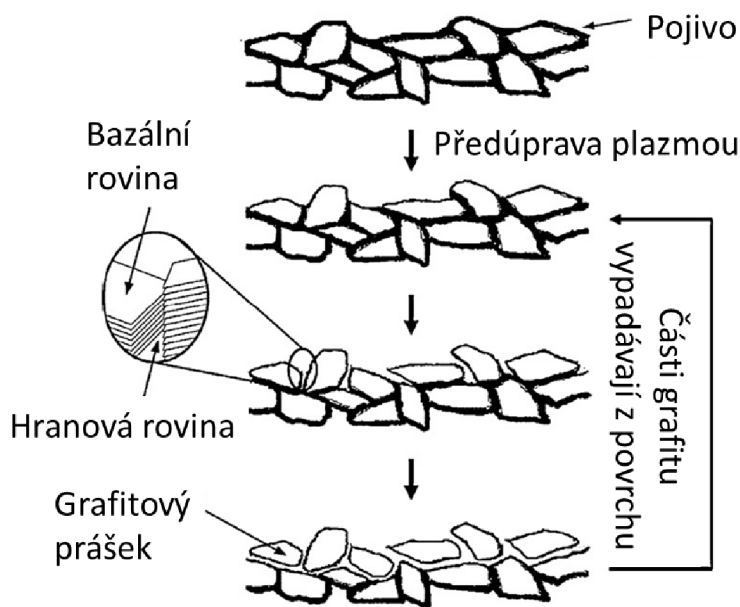
- Anodizace v nasyceném roztoku Na_2CO_3 při potenciálu 1,2 V po dobu 5 min.
- Cyklická voltametrie v kyselině sírové (0,5M H_2SO_4), kdy provedli předúpravu 20 cykly při rychlosti $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ v potenciálovém rozsahu od -2 V do +2 V.
- Mechanická úprava jemným smirkovým papírem následované 15 s čištění v ultrazvukové lázni.

Takto předupravené elektrody charakterizovali v roztoku ferro-ferrikyanidu draselného a srovnávali jejich rychlost přenosu elektronů. Nižší ΔE_p dokazuje rychlejší přenos elektronů. Měření probíhalo při rychlosti polarizace $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ a už i nepředupravená elektroda dosahovala velmi dobrých výsledků rozdílu potenciálů ΔE_p 147 mV. Po předúpravě se rozdíl ΔE_p snížil na hodnotu 113 mV u Na_2CO_3 , 121 mV u H_2SO_4 a 122 mV úpravou jemným smirkovým papírem. Výrazněji se zlepšil i faktor amplifikace pro pyrokatechol [13].

Plazmatická oxidace je podle autorů v [14] často využívána k čištění a úpravě materiálů z polymerů a uhlíku a v tomto článku ji autoři použili k modifikaci tlustovrstvých uhlíkových elektrod. Používali komerční elektrody od společnosti ApexBichem z Tchaj-wanu. Autoři v publikaci popisují, že elektrody pro komerční biosenzory nebo průmyslové aplikace jsou obvykle na jedno použití. Pasta tvořená grafitovým práškem a organickým pojivem je málo senzitivní pro přenos elektronů. Právě toto pojivo, organické oleje a další znečišťující látky jsou hydrofobního charakteru a zamezují přístupu analytu. Proto se využívá plazma k oxidaci povrchu elektrody. Plazma je částečně ionizovaný plyn obsahující elektrony, ionty a neutrální atomy nebo molekuly, které fyzikálně a chemicky „bombarduje“ povrch elektrody právě těmito ionty, elektrony kyslíku a volnými radikály. To způsobí rozložení a oxidaci povrchu elektrody, její zahřátí a odstranění pojiv, organických látek a jiných znečišťujících látek. Při odstranění pojiva z hranové roviny dochází také ke zlepšení elektrochemické odezvy z důvodu lepšího přesunu elektronů (Obr. 3.10). Plazma je tedy schopná mechanické práce díky kontaktu elektronů a iontů s povrchem a chemické práce interakcí radikálů s povrchem. Oproti jiným

metodám plazma nevyžaduje chemické látky znečišťující prostředí a používá teplotu okolního prostředí.

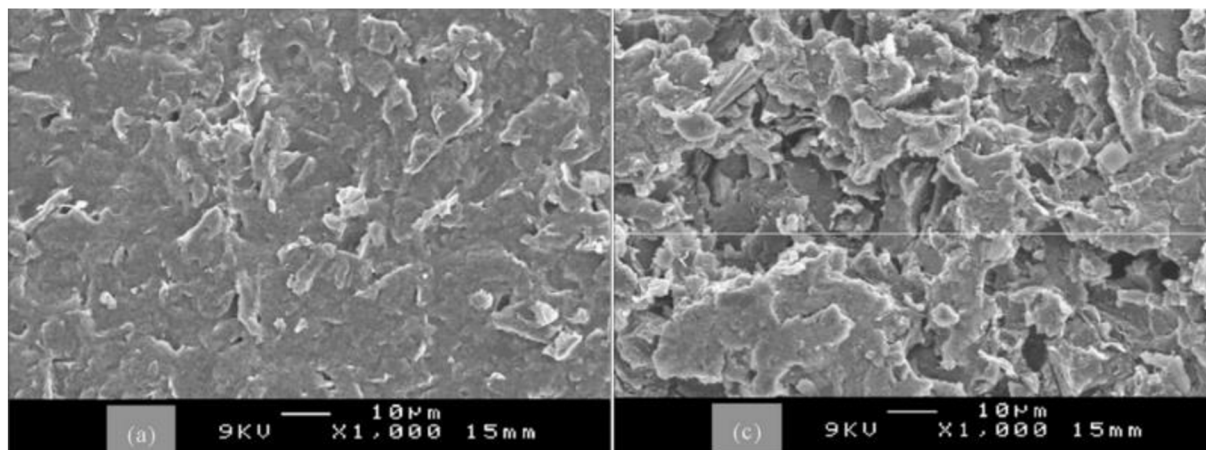
Autoři upravovali elektrody pomocí plazmatu při frekvenci 13,56 MHz při pokojové teplotě. Jako podpurný plyn zvolili kyslík. Tlak plynu před oxidací snížili na hodnoty nižší než 10^{-3} Pa a nastavili pracovní tlak 13 Pa. Volili výkon plazmy 100, 200 a 300 W a dobu oxidace 5, 10, 15, 20 a 25 minut. Vyšší hodnoty výkonu podle autorů vykazovaly lepší elektrochemickou odpověď, avšak dochází k horší opakovatelnosti měření z důvodu větší eroze povrchu elektrody (viz názorné schéma na Obr. 3.10) a toto tvrzení potvrdili také snímky ze SEM mikroskopu. Oproti tomu elektroda oxidovaná výkonem 100 W byla velmi stabilní z hlediska opakovatelnosti. Zkoumané elektrody upravené v plazmatu také srovnali s elektrodou předupravenou v nasyceném roztoku Na_2CO_3 při potenciálu 1,2 V při stejných časech předúpravy. Měření prováděli v roztoku peroxidu vodíku ve fosfátovém pufru. Při předúpravě v uhličitanu sodném se zlepšila proudová odezva I_p z 4,6 nA u neupravené elektrody na maximální hodnotu 84,98 nA po 20 minutách anodizace. Při předúpravě v plazmatu při 100 W po dobu 25 min se z hodnoty I_p 4,07 nA naměřené na elektrodě bez úpravy zlepšila proudová odezva na 382 nA. Po plazmatické oxidaci je tedy proudová odezva téměř pětkrát vyšší než u elektrochemické předúpravy v uhličitanu sodném, a kromě elektrokatalytické aktivity se zlepšily i elektrochemické vlastnosti a hydrofilní charakter elektrody. Srovnáním ve ferroferrikyanidu draselném se při rychlosti změny potenciálu $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ hodnota rozdílu potenciálů ΔE_p u neupravené elektrody zlepšila ze 440 mV na 156 mV u plazmaticky upravené elektrody [14].



Obr. 3.10 Hypotetický model předúpravy uhlíkové elektrody kyslíkovou plazmou [14]

Autoři v [15] použili při plazmatické předúpravě jako podpurný plyn argon. Frekvence buzení použili 13,56 MHz. Před úpravou v plazmatu snížili tlak na hodnotu 10^{-4} Pa, čímž dosáhli odstranění látek (kyslík, dusík, voda) znečišťujících prostředí pro výboj a vytvoření vakua. Nedochozí tak k interakci mezi těmito látkami a plazmatem. Výkon zvolili 300 W a oxidace byla prováděna po dobu jedné hodiny při tlaku argonu 6,4 Pa. Autoři testovali 2 metody plazmování. Při první měl povrch elektrody jen mírně nižší potenciál než potenciál plazmy a působení plazmy bylo mírné. Při druhé metodě elektrodu uzemnili a rozdíl potenciálu plazmy a elektrody byl kolem 320 V a to způsobilo velké zrychlení kationtů argonu. Autoři uvedli, že tato metoda byla velmi efektivní z hlediska předúpravy. Při snímání pomocí SEM mikroskopu zaznamenali velký rozdíl na povrchu elektrody, kdy první metoda nefunguje příliš hloubkově oproti metodě druhé. Ta ještě více odstraňuje pojivo a obnažuje struktury uhlíku. Popisují změnu morfologie, která je silně závislá na zrychlení v komoře. ΔE_p u uzemněné elektrody při plazmování charakterizované ve ferro-ferrikyanidu draselném dosahovalo hodnoty 57 mV místo původních více než 500 mV u elektrody bez úpravy.

Autoři další elektrochemické studie plazmou předupravených elektrod ukazují, že reaktivita je silně závislá na výkonu, době oxidace a tlaku argonu při plazmatické oxidaci. Při modifikaci elektrod zvolili opět frekvenci 13,56 MHz. Vakuum vytvořili na hodnotu 10^{-4} Pa k odstranění všech plynů a kapalin v prostředí. Tlak argonu nastavovali od 0,67 do 6,65 Pa. Výkon byl v rozmezí 0-300 W, doba oxidace 0-60 minut, elektroda byla uzemněná a byl na ní měřen proud. Uvedli, že proud reprezentuje iontový tok argonu během úpravy plazmou. Zjistili, že takto nastavené podmínky plazmatické oxidace prokazují značné zlepšení odezvy cyklické voltametrie ve ferro-ferrikyanidu draselném. Při nulové době oxidace byla ΔE_p rovna 975 mV. Po 5 minutách již dosahovala hodnoty 72 mV, po 30 minutách 68 mV a po 60 minutách 70 mV při výkonu 50 W. Tedy z pohledu rozdílu potenciálů ΔE_p už čas delší než 5 minut k výraznému zlepšení nepomáhá. Zlepšení se ale projevuje z hlediska proudové odezvy. SEM snímek povrchu elektrody bez plazmatické oxidace a po 60 minutách oxidace plazmatem při výkonu 50 W ukazuje Obr. 3.11. Na obrázku je viditelný posun mezi povrchem neupravené uhlíkové elektrody, který je zanesen pojivem a jeho aktivní plocha je velmi malá (viz Obr. 3.11 vlevo), a značně zvětšeném povrchu elektrody, u kterého byla provedena plazmatická oxidace (viz Obr. 3.11 vpravo) [16].

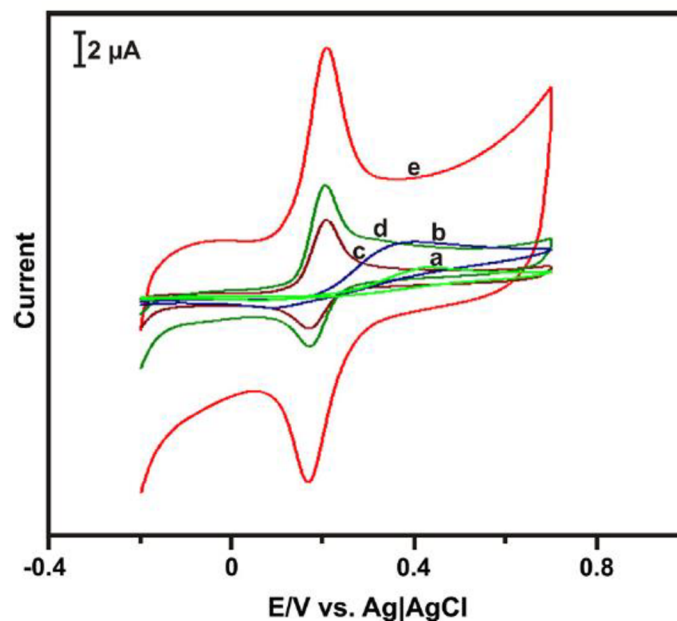


Obr. 3.11 SEM snímek povrchu elektrody a) bez plazmatické oxidace a b) po 60 minutách v 50 W oxidace plazmatem [16]

Autoři v článku [17] používali tištěné elektrody pro detekci olova z krve. Jako způsob předúpravy zvolili cyklování od -1 V do +1 V rychlostí $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ v 0,1M kyselině sírové, dokud nebylo dosaženo stabilní proudové odezvy. Tuto elektrodu dále aktivovali anodizací ve stejném roztoku po dobu 10 sekund na potenciálu 2,2 V a deponováním na ni nanесли tenkou vrstvou rtuti. Samotné testování (i možné využití) prováděli na vzorcích krve od pracovníků z továrny na akumulátory obsahující olovo – těžký toxický kov. Autoři vidí budoucnost a možný rozvoj této metody při detekci z kapky krve.

Vědci v článku [18] provedli elektrochemickou předúpravu elektrody modifikované grafitovými „vločkami“. Modifikaci provedli tak, že nejprve čistili povrch elektrody od adsorbovaných látek v ultrazvukové lázni vodného roztoku obsahujícího etanol (všechny elektrody). Dále dispergovali grafitové „vločky“ v DMF ($10 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$) po dobu 30 min při pokojové teplotě, aby získali stabilní suspenzi. Připravili 0,5 % roztok nafionu (syntetický polymer – ionomer) v etanolu. Na předčištěnou elektrodu nanесли 8 μl suspenze grafitu a 4 μl roztoku nafionu a elektrodu sušili v horkovzdušné troubě. Poté ji přesunuli do roztoku KCl o $\text{pH}=7$, kde na ni aplikovali potenciál 2 V po dobu anodizace 300 s. Kombinací těchto předúprav připravili celkem 5 elektrod. Autoři dále provedli srovnání takto předupravených elektrod měřením v $10 \mu\text{M}$ dopaminu při rychlosti změny potenciálu $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Zjistili, že elektroda bez modifikace vykazuje jen velmi pomalý přenos elektronů. Po nanesení grafitu i nafionu je rychlost přenosu elektronů na takto modifikované elektrodě o něco vyšší. Nejlepšího výsledku (rozdíl potenciálů 34 mV) bylo dosaženo u elektrody s naneseným grafitem a nafionem, která byla následně ještě elektrochemicky předupravená. Vliv elektrochemické předúpravy má tedy velký vliv na rychlost přenosu elektronů studovaného typu elektrod, jak je patrné z Obr. 3.12. Autoři připisují zlepšení proudové odezvy zvětšení povrchu elektrody a dobrým porézním vlastnostem vedoucím k rychlejšímu přenosu elektronů. Elektrochemická předúprava vytvoří více defektů na povrchu elektrody, a to se projeví jejím na

kapacitním proudem a jejich katalytických vlastnostech. Vykazuje také velmi dobrou opakovatelnost měření a stabilitu [18].



Obr. 3.12 Cyklické voltamogramy naměřené při rychlosti změny potenciálu $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ v $10 \mu\text{M}$ dopaminu v N_2 nasyceném PBS a) elektroda čistá, b) elektroda s naneseným grafitem a nafionem, c) elektrochemicky předupravená elektroda s naneseným nafionem, d) elektrochemicky předupravená elektroda s naneseným grafitem a d) elektrochemicky předupravená elektroda s naneseným grafitem i nafionem [18].

Předúpravu elektrody v článku [10] prováděli autoři anodizací elektrody aplikováním potenciálu 2 V po dobu 300 s v roztoku PBS o $\text{pH}=7,4$. Předupravenou elektrodu následně použili k přípravě biosenzoru pro detekci glukózy. Roztok pro enzymovou imobilizaci připravili rozpuštěním 20 mg glukózooxidázy v 1 ml PBS ($\text{pH}=7,4$). $5 \mu\text{l}$ tohoto roztoku nanесли na elektrodu, která se poté sušila 2 hod. Takto připravená elektroda je schopná velmi rychle přenášet elektrony ($4,38 \text{ s}^{-1}$) a je schopná elektrokatalytické aktivity pro oxidaci glukózy s ideální biokompatibilitou. Měření autorů ukazují vysokou senzitivitu a stabilitu senzoru pro určení glukózy. Při měření v PBS autoři pozorovali viditelnou závislost polohy píku na pH PBS – při vyšším pH pozorovali nižší hodnotu anodického potenciálu píku.

Autoři v [19] popisují vliv předúpravy pomocí laseru na elektrochemickou aktivitu elektrody. Tištěnou uhlíkovou elektrodu (komerčně připravená) vystavili nezaměřenému laserovému paprsku. Použili excimerový laser (ArF) operující na vlnové délce 193 nm o energii 200 mJ na pulz při frekvenci 10 Hz. Při elektrochemické charakterizaci ve ferro-ferrikyanidu draselném sledovali vliv počtu pulzů laseru na ΔE_p . Elektroda bez úpravy měla rozdíl potenciálů ΔE_p 823 mV, po jednom pulzu 572 mV, po deseti pulzech 212 mV a po padesáti pulzech 140 mV. Tato hodnota se již nezlepšila ani po 1500 pulzech laseru. Dále sledovali vliv různé energie pulzů, jestli větší energie není ekvivalentní lepšímu přenosu elektronů. Tento test

provedli pro 200 pulzů s energiemi 100 až 400 mJ na pulz. Zjistili, že elektroda upravená při 100 mJ má rozdíl potenciálů ΔE_p 126 mV, elektroda upravená při 200 mJ má ΔE_p 136 mV, elektroda upravená při 300 mJ má ΔE_p 205 mV a elektroda upravená při 400 mJ má ΔE_p 221 mV. SEM snímky autorům ukázaly odstranění polymerního pojiva z povrchu elektrody.

Tři elektrody a 2 způsoby předúpravy jsou srovnávány v publikaci **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** První je uhlíková pracovní elektroda bez úpravy. Dále autoři předupravovali elektrodu po dobu 300 s na potenciálu 2 V v 0,1M PBS (pH=7,4; stejně jako autoři [17]). Třetí způsob předúpravy je plazma s průtokem kyslíku o tlaku 50 Torr a výkonu plazmy 100 W po dobu oxidace 30 s. Pomocí lineární voltametrie byla na elektrodách analyzována směs 1 mM dopaminu, 1 mM kyseliny močové a 0,5 mM kyseliny askorbové. Elektroda anodizovaná v PBS vykazovala nejlepší detekci všech tří látek a stálost vzhledem k potenciálu, kde byly píky zobrazeny (oproti samostatným měřením). Tuto elektrodu autoři doporučují ke klinickému použití hlavně kvůli nízké ceně a velmi dobré opakovatelnosti.

Autoři v [21] popisují jednoduchou, selektivní a senzitivní metodu určení NADH v neutrálním vodném roztoku s použitím anodizované tištěné uhlíkové elektrody bez mediátorů. Anodizaci prováděli podobně jako v [19] na potenciálu 2 V po dobu 90 s v 0,1M PBS pH=7,4. To bylo optimalizováno pro detekci NADH. Tato elektroda vykazuje oproti elektrodě bez úpravy výbornou stabilitu a detekční limit pro NADH 157 nM. Autoři dále zjistili, že takto předupravená elektroda je schopná selektivní detekce NADH v přítomnosti kyseliny askorbové.

V článku [22] popisují autoři detekci nikotinu pomocí předupravené tištěné uhlíkové pracovní elektrody, která byla následně ještě modifikována dusíkem dopovaným grafenem. Tištěná elektroda byla nejprve cyklována 20krát v 0,5M kyselině sírové od potenciálu 1,5 V do 2 V. Dusíkem dopovaný grafen byl na takto předupravenou elektrodu nakápnut. Výsledná elektroda se ukázala jako velmi selektivní, senzitivní a stabilní pro detekci nikotinu.

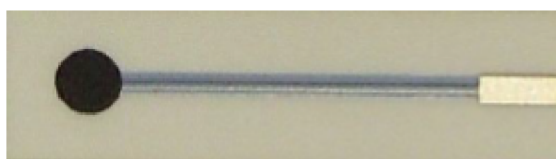
Autoři v [23] využívali modifikovanou tištěnou uhlíkovou elektrodu k detekci naloxonu (antagonista opioidu, derivát morfinu) ve farmaceutickém využití. Elektrodu nejdříve aktivovali 5 cykly rychlostí polarizace $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ v kyselině sírové mezi potenciály 0,2 a 1,3 V, dále na elektrodu nanесли vícestěnné uhlíkové nanotrubičky ke zlepšení senzitivity a odezvy, nanесли na ni polymerizační roztok a cyklovali. Elektroda byla úspěšně testována na biologických vzorcích (moči a lidského séra). Senzor by měl být využíván pro testování lidí se zvýšenou dávkou opioidů v organismu.

4. Experimentální část

Na základě dříve uvedené rešerše byly vybrány čtyři různé techniky předúpravy povrchu tištěné uhlíkové pracovní elektrody – chemická, elektrochemická, kombinace chemické a elektrochemické a předprava v plazmatu. Takto předupravené elektrody byly srovnány s elektrodou bez úpravy na základě jejich elektrochemické odezvy ve směsi hexakynoželezitanu draselného (ferrikyanidu draselného – $K_3[Fe(CN)_6]$) a hexakynoželeznanatanu draselného (ferrokyanidu draselného – $K_4[Fe(CN)_6]$). Tento systém (ferro-ferrikyanid draselný) patří mezi elektrochemické standardy a dochází u něj k vykreslení anodického i katodického píku.

4.1 Předúprava elektrod

V experimentální části byly použity uhlíkové tištěné elektrody, které byly natištěny na proužek korundové keramiky o délce 25,4 mm a šířce 7,2 mm (viz Obr. 4.1). Přívodní kontakt byl vyroben z pasty ESL 9562-G od firmy Electroscience, krycí vrstva byla tvořena pastou ESL 243-S od stejné firmy a aktivní plocha elektrody byla tvořena uhlíkovou pastou 7102 od firmy DuPont. Průměr pracovní elektrody byl 3 mm. Na takto připravených elektrodách proběhla další předúprava. Každou metodou bylo vždy předupraveno 7 elektrod z důvodu testování opakovatelnosti dané předúpravy.



Obr. 4.1 Tištěná pracovní elektroda

4.1.1 Chemická předúprava elektrody

Tato předúprava spočívá v ponoření aktivní plochy elektrody do roztoku chemické látky o různém pH po určitou dobu. Na základě rešerše byly zvoleny 2 způsoby chemické předúpravy, a to v kyselém a v zásaditém prostředí.

Chemická předúprava elektrod v 3M NaOH

Tato metoda byla zvolena na základě úspěšné chemické předúpravy elektrody v článku [11]. Tištěné části elektrod byly ponořeny po dobu 50 min v 3M roztoku hydroxidu sodného – velmi vysoké pH.

Chemická předúprava elektrod v 3M H₂SO₄

Tato předúprava byla provedena máčením tištěných pracovních elektrod po dobu 50 min v 3M kyselině sírové – velmi nízké pH. Tato metoda byla zvolena z důvodu opačného pH než NaOH, abychom zjistili vliv kyseliny na pastu.

4.1.2 Elektrochemická předúprava elektrody

Chemická předúprava elektrod v 3M NaOH následovaná její anodizací v 0,5M NaOH

Elektrody byly máčeny 50 min v 3M roztoku hydroxidu sodného a následně anodizovány v 0,5M NaOH na potenciálu 1,2 V po dobu 20 s (viz [11]).

Elektrochemická předúprava v 0,5M H₂ SO₄

Elektrody byly cyklovány celkem 20krát rychlostí 500 mV.s⁻¹ v potenciálovém rozsahu od -2 do +2 V v 0,5M kyselině sírové. Tato elektrochemická předúprava byla zvolena na základě [13] a částečně také [23].

Elektrochemická předúprava v 0,5M NaOH

Elektrody byly cyklovány celkem 20krát rychlostí 500 mV.s⁻¹ v potenciálovém rozsahu od -2 do +2 V v 0,5M NaOH. Tato úprava byla volena kvůli opačnému pH při stejných podmínkách předúpravy jako předchozí metoda.

Elektrochemická předúprava v 0,1M PBS

Tato elektrochemická předúprava elektrod proběhla v téměř neutrálním prostředí 0,1M fosfátového pufru (pH=7,4). Elektrody byly cyklovány celkem 40 cykly od -0,6 do +1,6 V rychlostí 200 mV.s⁻¹. Metodika vychází z [12], kde jsou tyto parametry vyhodnoceny jako ideální pro úpravu elektrody.

4.1.3 Plazmatická předúprava elektrody

Předúprava elektrod v plazmatu byla prováděna v laboratoři CEITEC na zařízení Diener NANO Plasma cleaner. Pomocí displeje se nastavoval průtok plynů, počáteční tlak a výkon plazmy. Magnetron budil plazmu s frekvencí 2,45 GHz. Počáteční vytvoření vakua bylo odčerpáno na tlak 10 Pa a pracovní tlak v průběhu plazmování byl v rozmezí 12 až 26 Pa. Plyny připojené k zařízení byly argon a kyslík a plazma byla zapalovaná v jejich směsi při dvou různých poměrech, 4:1 a 1:4. Poměry plynů byly regulovány jejich průtokem v komoře.

Plazmatická oxidace – výkon 300W, 15min, Ar:O₂ 4:1

Plazmatická oxidace této skupiny elektrod probíhala ve směsi argonu a kyslíku v poměru 4:1, kdy výkon byl nastaven na 300 W a doba modifikace 15 min. Větší podíl Ar byl zvolen na základě [15] a [16].

Plazmatická oxidace – výkon 300W, 15min, Ar:O₂ 1:4

Plazmatická oxidace této skupiny elektrod byla provedena ve směsi argonu a kyslíku v poměru 1:4, výkon byl nastaven na 300 W a doba modifikace 15 min. Opačný poměr plynů oproti předchozí úpravě byl zvolen na základě [14].

Plazmatická oxidace – výkon 150W, 5 min, Ar:O₂ 1:4

Plazmatická oxidace této skupiny elektrod byla provedena ve směsi argonu a kyslíku v poměru 1:4, výkon byl nastaven na 150 W a doba působení byla 5 min. Tento výkon a čas slouží ke srovnání výše popsané metody.

Stručný přehled všech provedených předúprav a označení původní a všech předupravených elektrod jsou pro lepší orientaci shrnuty v Tab. 4.1.

Tab. 4.1 Označení pracovních elektrod

Zkrácený popis	Předúprava		Elektrochemická předúprava			
	Čas	Prostředí	Prostředí	Potenciálový rozsah		Počet cyklů
1 Bez modifikace						
2 3M H ₂ SO ₄	50 min	3M H ₂ SO ₄				
3 3M NaOH	50 min	3M NaOH				
4 3M NaOH+20s 1,2V	50 min	3M NaOH	0,5M NaOH	+1,2 V	20 s	
5 0,5M NaOH -2+2V			0,5M NaOH	-2+2 V	500 mV/s	20
6 0,5M H ₂ SO ₄ -2+2V			0,5M H ₂ SO ₄	-2+2 V	500 mV/s	20
7 0,1M PBS -0,6+1,6V			0,1M PBS	-0,6+1,6 V	200 mV/s	40
8 300W 15min 4:1	15 min	plazma 300W 4:1 Ar:O ₂				
9 150W 5 min 1:4	5 min	plazma 150W 1:4 Ar:O ₂				
10 300W 15min 1:4	15 min	plazma 300W 1:4 Ar:O ₂				

4.2 Elektrochemická měření

Elektrochemická měření byla prováděna ve Faradayově kleci, z důvodů odstínění vnějších vlivů. K počítači byl připojen potenciostat μ AUTOLAB TYPE III, který byl ovládán softwarem NOVA verze 1.11. Měření bylo provedeno v tříelektrodovém uspořádání, které lze vidět na Obr. 4.2. Referenční elektroda byla argentchloridová, pomocná platinová, obě od značky Metrohm. Jako pracovní elektroda byly použity tištěné uhlíkové elektrody jak neupravené, tak předupravené.

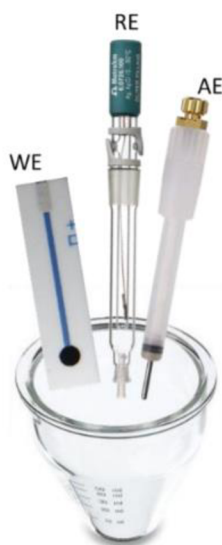
4.2.1 Charakterizace studovaných elektrod pomocí cyklické voltametrie

Potenciálový rozsah byl nastavován v rozsahu od -1 V do +1 V. Jako základní roztok byl použit roztok KCl o koncentraci 0,1 mol.l⁻¹, který byl využit k ustálení elektrody, kdy v tomto roztoku bylo provedeno 10 cyklů při rychlosti polarizace 50 mV.s⁻¹. Z naměřených křivek byla desátá křivka vybrána jako tzv. základní křivka (angl. baseline).

Po ustálení elektrody v roztoku chloridu draselného byl v dalším kroku použit ekvimolární roztok ferro-ferrikyanidu draselného o koncentraci 2,5 mmol.l⁻¹, který byl připraven v roztoku 0,1M KCl a byla provedena samotná elektrochemická charakterizace elektrody. Cyklická voltametrie byla prováděna pro různé rychlosti polarizace od rychlosti 500 mV.s⁻¹, přes 400 mV.s⁻¹, 300 mV.s⁻¹, 200 mV.s⁻¹, 100 mV.s⁻¹, 50 mV.s⁻¹, 25 mV.s⁻¹, 10 mV.s⁻¹ až po 5 mV.s⁻¹. Na závěr charakterizace bylo naměřeno ještě pět samostatných cyklů v rozsahu potenciálů od -1 V do +1 V při rychlosti polarizace 50 mV.s⁻¹.

Z naměřených cyklických voltamogramů byly odečteny hodnoty potenciálů anodického a katodického proudu E_{pa} a E_{pc} a byl počítán jejich rozdíl ΔE_p . Dále byly odečteny anodické

a katodické proudy I_{pa} a I_{pc} pro výpočet aktivní plochy elektrody a poměru anodické a katodické proudové odezvy I_{pa} / I_{pc} .



Obr. 4.2 Třielektrodový systém používaný v experimentální části (WE – pracovní tištěná uhlíková elektroda, RE – referenční argentchloridová elektroda, AE – pomocná platinová elektroda)[24]

4.2.2 Detekce kyseliny askorbové a dopaminu na vybraných elektrodách

Pro detekci kyseliny askorbové (AA; vitamin C) a dopaminu (DA) byla zvolena metoda lineární voltametrie (podle **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**) a využita stejná voltametrická cela jako pro charakterizaci elektrod (viz Obr. 4.2). Jako pracovní elektrody byly použity nepředupravená a několik předupravených uhlíkových tištěných elektrod. Předupravené elektrody byly vybrány na základě jejich charakterizace cyklickou voltametrií. V případě předupravených elektrod byl nastaven počáteční potenciál na hodnotu $-0,2$ V a konečný na hodnotu $+0,6$ V. Z důvodu horší odezvy elektrody bez úpravy byl pro tuto elektrodu konečný potenciál nastaven na hodnotu 1 V. Ustálení elektrody bylo provedeno cyklováním v $0,1$ M fosfátovém pufru ($\text{pH}=7,4$) při rychlosti polarizace $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ mezi stejnými potenciály jako byla prováděna detekce. Měření proběhlo při rychlosti polarizace $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Byla změřena lineární voltametrická charakteristika 1mM kyseliny askorbové v $0,1\text{M}$ PBS, 1mM dopaminu v $0,1\text{M}$ PBS a v roztoku $0,5\text{mM}$ kyseliny askorbové a 1mM dopaminu v $0,1\text{M}$ PBS.

4.3 SEM charakterizace

Experimentální část diplomové práce byla realizována na pracovišti LabSensNano, které je také vybaveno elektronovým rastrovacím mikroskopem (SEM) TESCAN MIRA II, kde byly pořízeny snímky povrchu studovaných pracovních elektrod. Snímání bylo provedeno při několika různých zvětšeních. Pro tuto práci byly vybrány snímky při maximálním zvětšení ($100\,000$ krát) zobrazující detaily. Tyto snímky slouží k zobrazení povrchu elektrody a získání informací o strukturální změně, které elektrochemickými měřeními nelze získat.

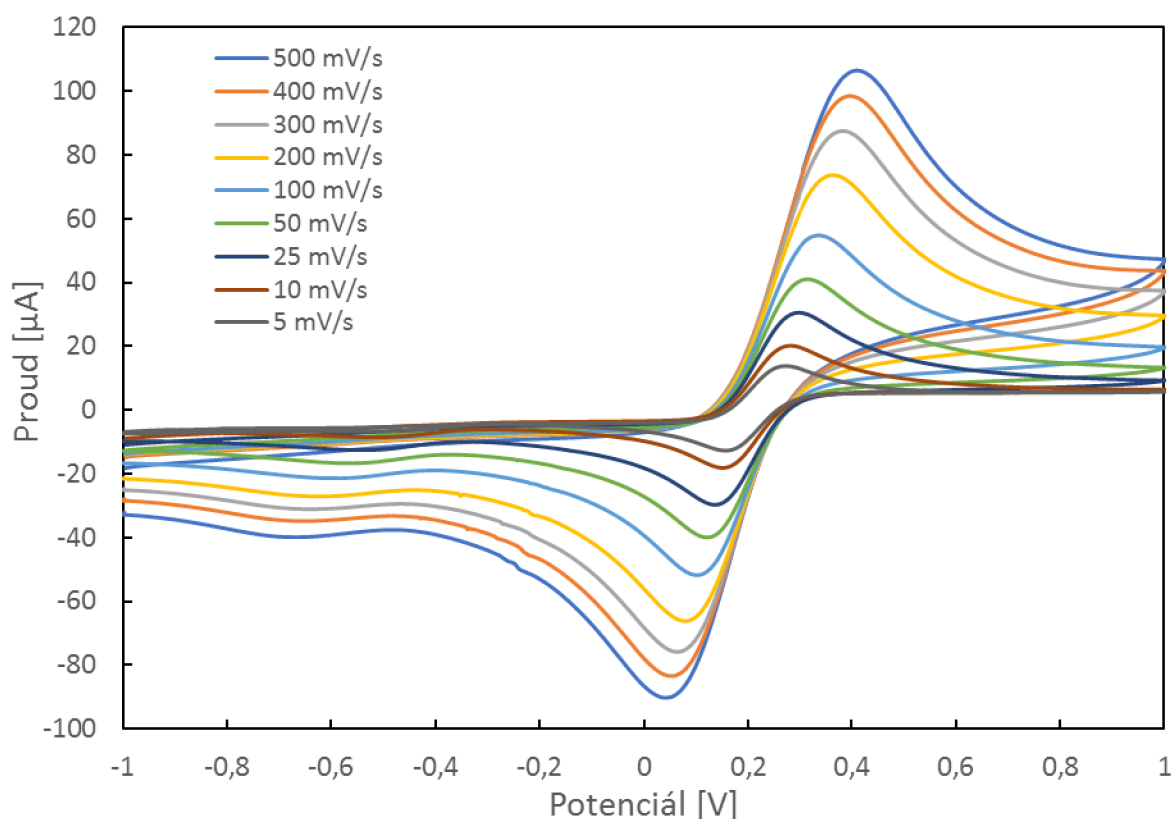
5. Výsledky a diskuze

V experimentální části práce byly předupraveny tištěné elektrody vyrobené z uhlíkové pasty DuPont 7102, které byly dále charakterizovány. Charakterizace byla provedena pomocí cyklické voltametrie a elektronovým rastrovacím mikroskopem. Na vybraných vzorcích byla nakonec provedena detekce kyseliny askorbové a dopaminu.

5.1 Elektrochemická charakterizace

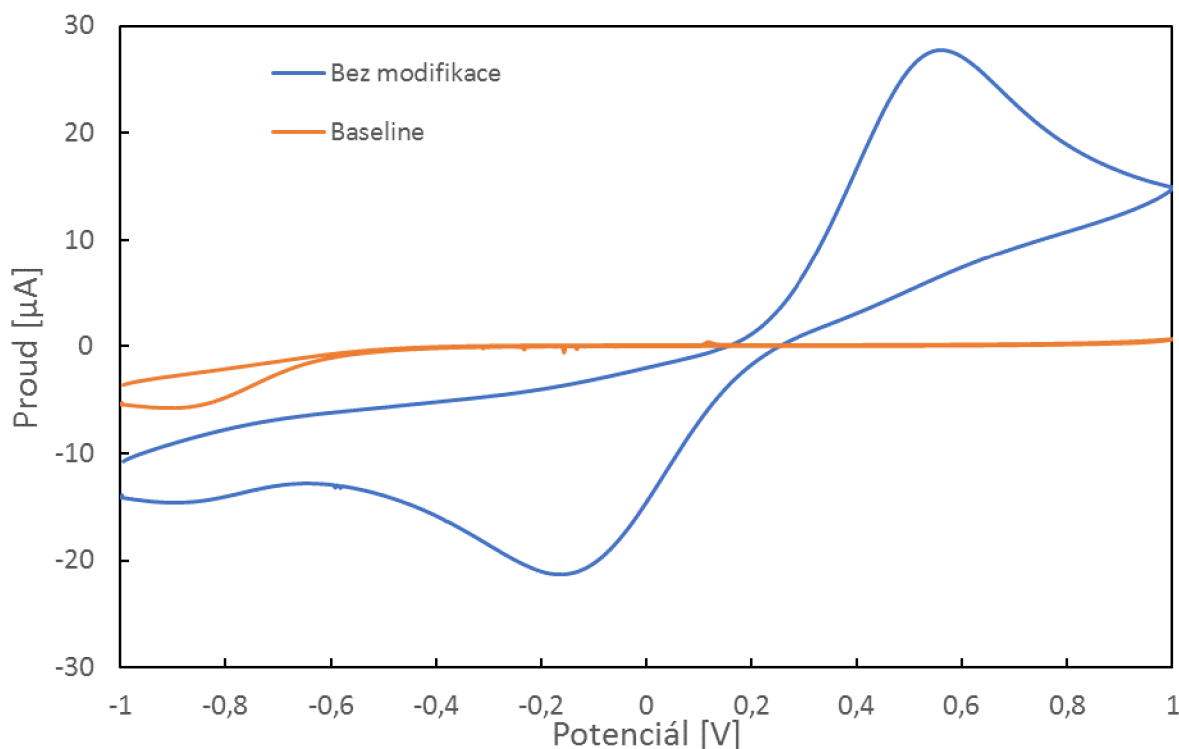
Bylo sledováno chování studovaných tištěných elektrod v roztoku 2,5mM ferro-ferrikyanidu draselného v 0,1M chloridu draselném. Byl použit potenciálový rozsah od -1 do +1 V a měření probíhalo od nejvyšší rychlosti polarizace k nejmenší v rozsahu od 500 mV.s⁻¹ do 5 mV.s⁻¹. Příklad výsledku měření pro elektrodu předupravenou elektrochemicky v 0,1M PBS je uveden na Obr. 5.1.

Dle Obr. 5.1 je patrné, že při větší rychlosti polarizace dochází k větší proudové odezvě. Pro další srovnání byla vybrána rychlost polarizace 50 mV.s⁻¹. Tato rychlost může být určitým kompromisem pro využití v analyzátoch, kdy je důležitá přesnost i rychlost vyhodnocení (ovšem záleží na technice měření).



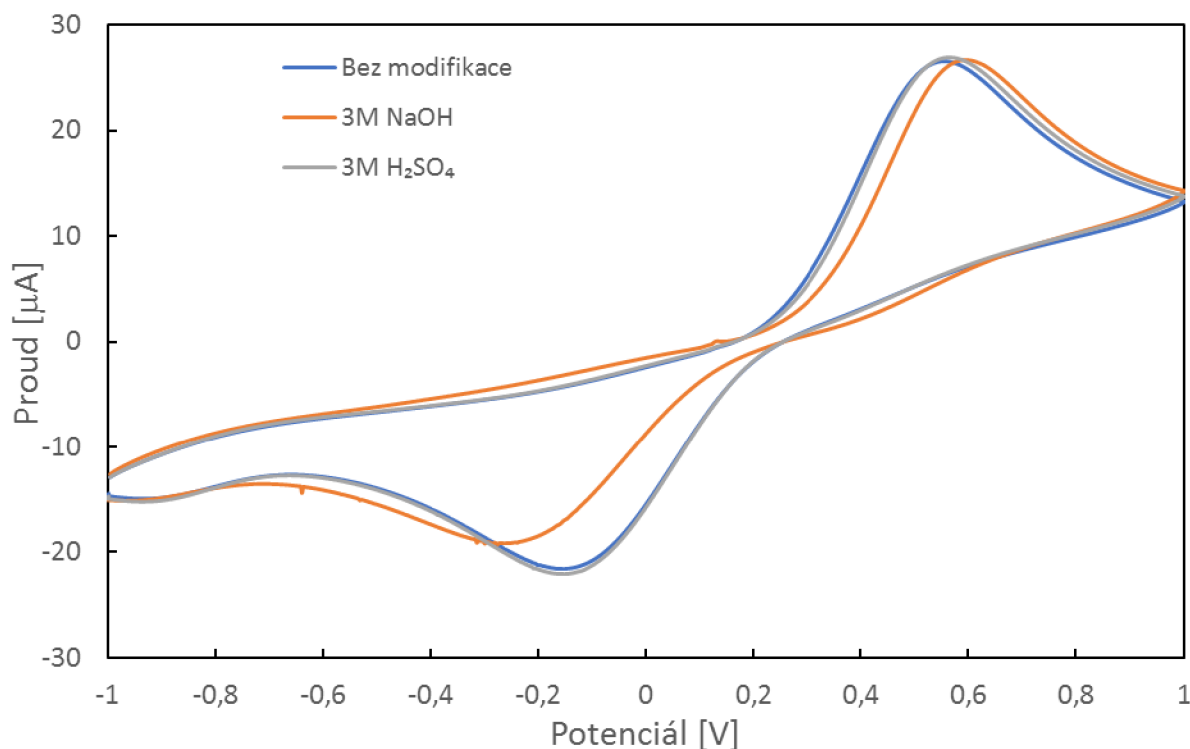
Obr. 5.1 Vliv rychlosti polarizace na výslednou proudovou odezvu voltamogramu – elektroda předupravena elektrochemicky v 0,1M PBS charakterizovaná v 2,5mM ferro-ferrikyanidu draselném v 0,1M KCl

Cyklování v základním roztoku slouží k ustálení samotné elektrody před měřením v daném rozsahu, ve kterém se bude provádět měření. Na Obr. 5.2 je uvedeno srovnání baseline (základní křivky) měřené v 0,1M KCl a proudové odezvy elektrody bez modifikace v roztoku 2,5mM ferro-ferrikyanidu draselného v 0,1M KCl při rychlosti změny potenciálu 50 mV.s⁻¹. Na Obr. 5.2 je u základní křivky vidět charakteristický šum při poklesu katodického proudu a pík na potenciálu -0,9 V, který je charakteristický pro tuto pastu.



Obr. 5.2 Voltamogramy – srovnání baseline (základní křivky) měřené v 0,1M KCl a proudové odezvy elektrody bez modifikace v roztoku 2,5mM ferro-ferrikyanidu draselného v 0,1M KCl při rychlosti změny potenciálu 50 mV.s⁻¹

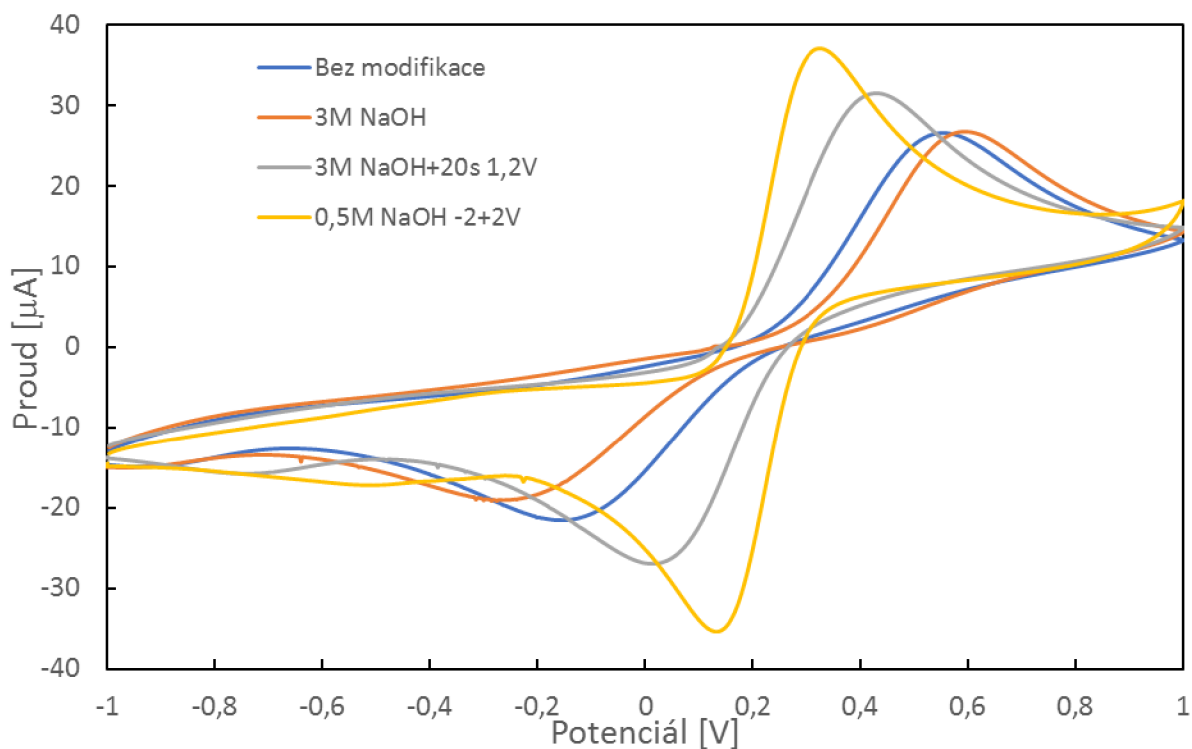
V případě srovnání chemických předúprav elektrod a elektrody bez úpravy (Obr. 5.3) nedochází ke zlepšení elektrochemického chování měřené elektrody. Elektroda máčená 50 min. v kyselině sírové nevykazuje žádnou významnou změnu v rychlosti přenosu elektronů oproti neupravené elektrodě. Elektroda ponořená na 50 min v hydroxidu sodném má ještě zhoršené elektrochemické vlastnosti. ΔE_p při rychlosti polarizace 50 mV.s⁻¹ je 751 mV u elektrody bez úpravy, 743 mV po chemické předúpravě v kyselině sírové a 871 mV po chemické předúpravě v hydroxidu sodném. Hodnoty I_{pa} jsou velmi podobné u těchto tří srovnávaných elektrod a pohybují se v rozsahu asi 21–22 μA. Chemické předúpravy nevykazují u uhlíkové pasty DuPont 7102 zlepšení elektrochemických vlastností elektrody.



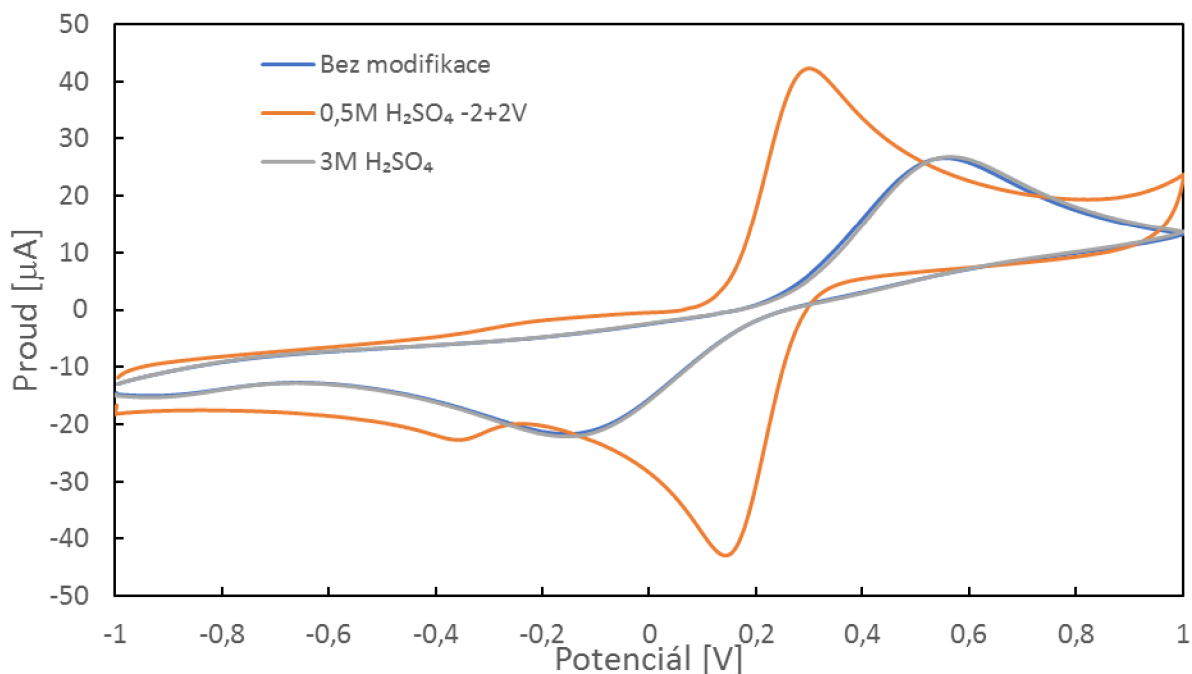
Obr. 5.3 Vliv chemické předúpravy na elektrochemickou odezvu – srovnání voltamogramů elektrody bez modifikace s elektrodami máčenými v silně kyselém a zásaditém prostředí charakterizované v roztoku 2,5mM ferro-ferrikyanidu draselného v 0,1M KCl při rychlosti polarizace $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Při srovnání vlivu chemické, elektrochemické a kombinované předúpravy v silně zásaditém prostředí hydroxidu sodného jsou velmi dobře viditelné rozdíly v elektrochemické odezvě na Obr. 5.4. Samotná chemická předúprava hydroxidem sodným nevykazuje zlepšení, jak je popsáno dříve. Výrazného zlepšení rychlosti přenosu elektronů je dosaženo, jestliže k máčení uhlíkové elektrody byla přidána také její anodizace v NaOH na potenciálu 1,2 V při velmi krátkém čase 20 s. Rozdíl potenciálů ΔE_p je nižší a proudová odezva vyšší už po této krátké době anodizace. Nejlepšího výsledku bylo dosaženo u elektrody předupravené cyklováním v 0,5M hydroxidu sodném. Proudová odezva při rychlosti polarizace $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ se výrazně zlepšila na $I_{pa} 41 \text{ }\mu\text{A}$ z $I_{pa} 21 \text{ }\mu\text{A}$ (elektroda bez úpravy) a rozdíl potenciálů ΔE_p je mnohem nižší 176 mV u elektrody cyklované v 0,5M NaOH oproti 751 mV elektrody bez úpravy. Tato metoda předúpravy je účinnější z hlediska pohybu elektronů než kombinovaná předúprava a zároveň je méně časově náročná.

Na Obr. 5.5 je viditelné srovnání chemické a elektrochemické předúpravy v kyselině sírové. Samotná chemická předúprava nevykazuje žádný významný rozdíl zrychlení přenosu elektronů oproti pracovní elektrodě bez úpravy.

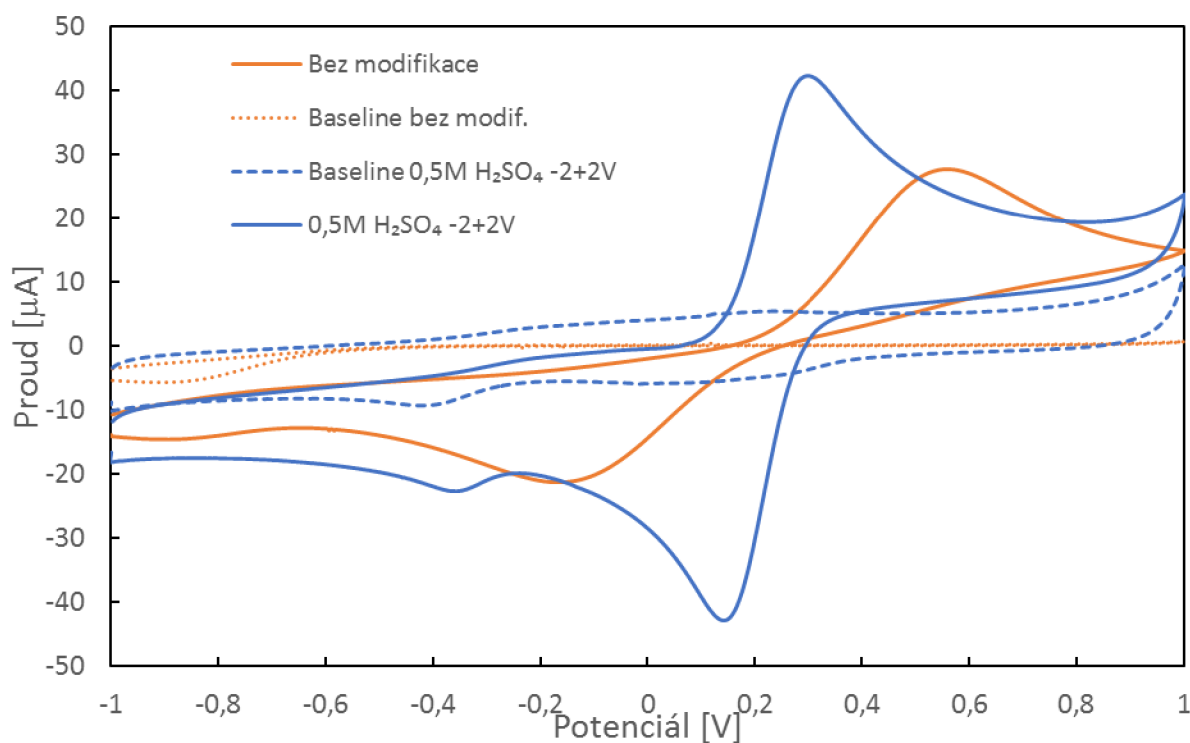


Obr. 5.4 Voltamogramy: vliv chemické, elektrochemické a kombinované předípravy pracovních elektrod v silně zásaditém prostředí hydroxidu sodného charakterizované při rychlosti změny potenciálu $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ v roztoku $2,5 \text{ mM}$ ferro-ferrikyjanidu draselného v $0,1 \text{ M}$ KCl



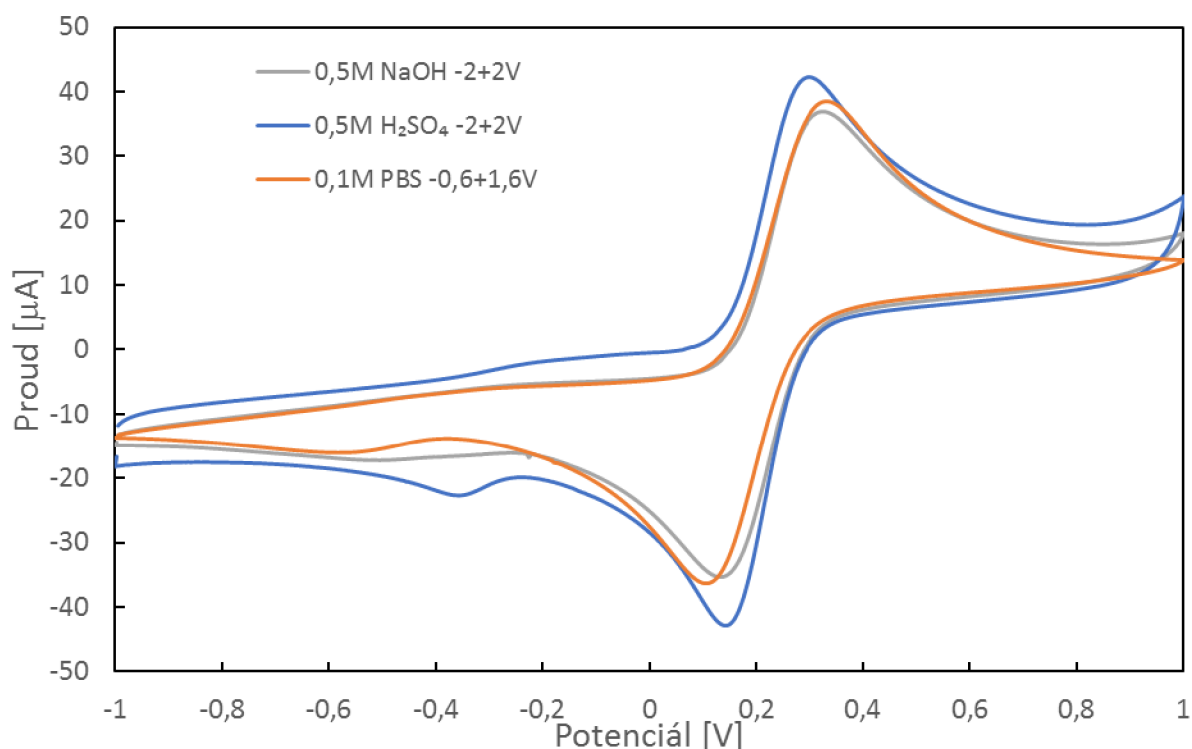
Obr. 5.5 Voltamogramy zobrazující vliv chemické a elektrochemické předípravy pracovních elektrod v silně kyselém prostředí kyseliny sírové charakterizované rychlostí změny potenciálu $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ v roztoku $2,5 \text{ mM}$ ferro-ferrikyjanidu draselného v $0,1 \text{ M}$ KCl

Naopak elektroda elektrochemicky předupravená vykazuje větší proudovou odezvu I_{pa} 41 μA a menší rozdíl mezi potenciály anodického a katodického píku ΔE_p 149 mV při rychlosti polarizace 50 $mV \cdot s^{-1}$. Touto úpravou dojde pravděpodobně k ovlivnění elektrických vlastností elektrody, jak je patrné z Obr. 5.6, kde je pro srovnání také baseline. U katodické proudové odezvy se vlivem předúpravy objevuje menší pík v blízkosti potenciálu -0,4 V. Mohlo dojít vlivem předúpravy ke zvýraznění a posunutí píku z potenciálu -0,9 V u elektrody bez úpravy (došlo ke zrychlení přesunu elektronů). Z těchto důvodů by pravděpodobně bylo vhodné změnit parametry elektrochemické předúpravy, aby nedocházelo k těmto vlivům.



Obr. 5.6 Srovnání voltamogramů elektrody bez úpravy a elektrochemicky předupravené elektrody v kyselině sírové – jejich baseline – ustálení v roztoku 0,1M chloridu draselného a charakterizace v roztoku 2,5mM ferro-ferrikyjanidu draselného v 0,1M KCl při rychlosti změny potenciálu 50 $mV \cdot s^{-1}$

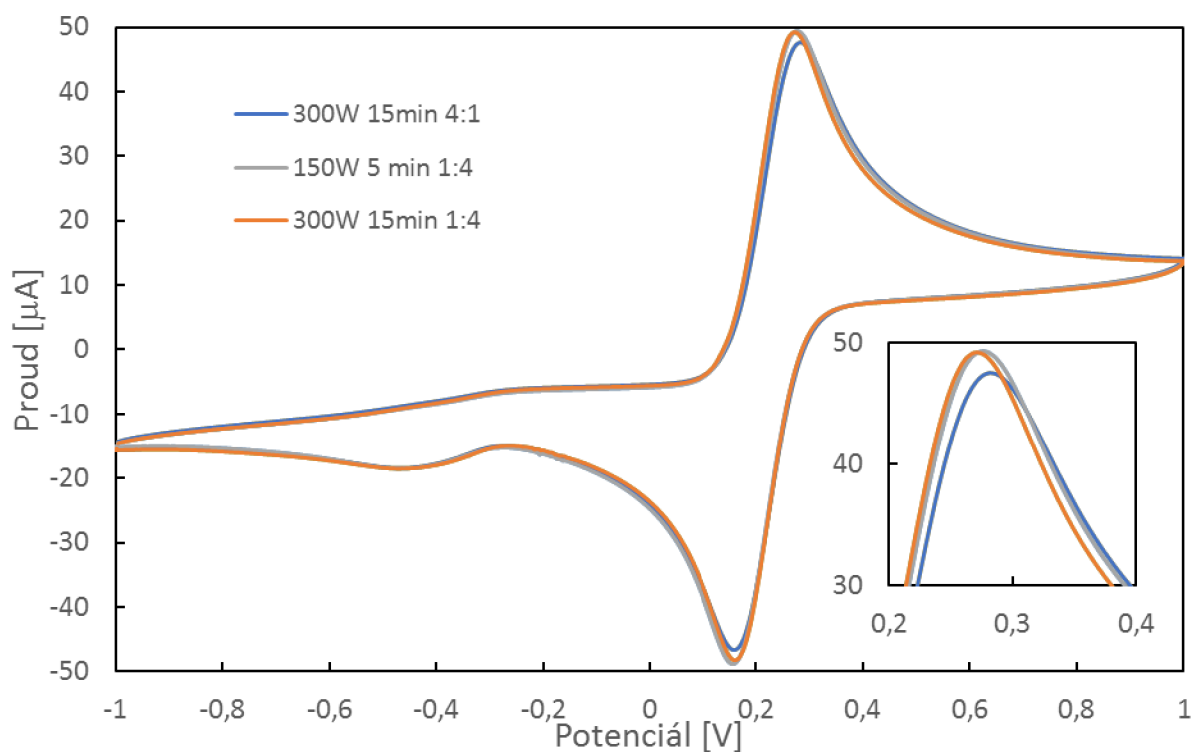
V případě srovnání elektrochemické předúpravy uhlíkových elektrod v roztocích o různém pH – kyselém, neutrálním i zásaditém (Obr. 5.7) je elektrochemická odezva na základě voltamogramů velmi podobná. U elektrody předupravené cyklováním v hydroxidu sodném byla stanovena hodnota ΔE_p 176 mV, v kyselině sírové 149 mV a ve fosfátovém pufru 196 mV, hodnota I_{pa} 41 μA po elektrochemické předúpravě v H_2SO_4 i NaOH a 45 μA v PBS, vše při rychlosti polarizace 50 $mV \cdot s^{-1}$. Přesun elektronů všech zmíněných předúprav je tedy velmi podobný. Rozdílná může být interakce se specifickým analytem.



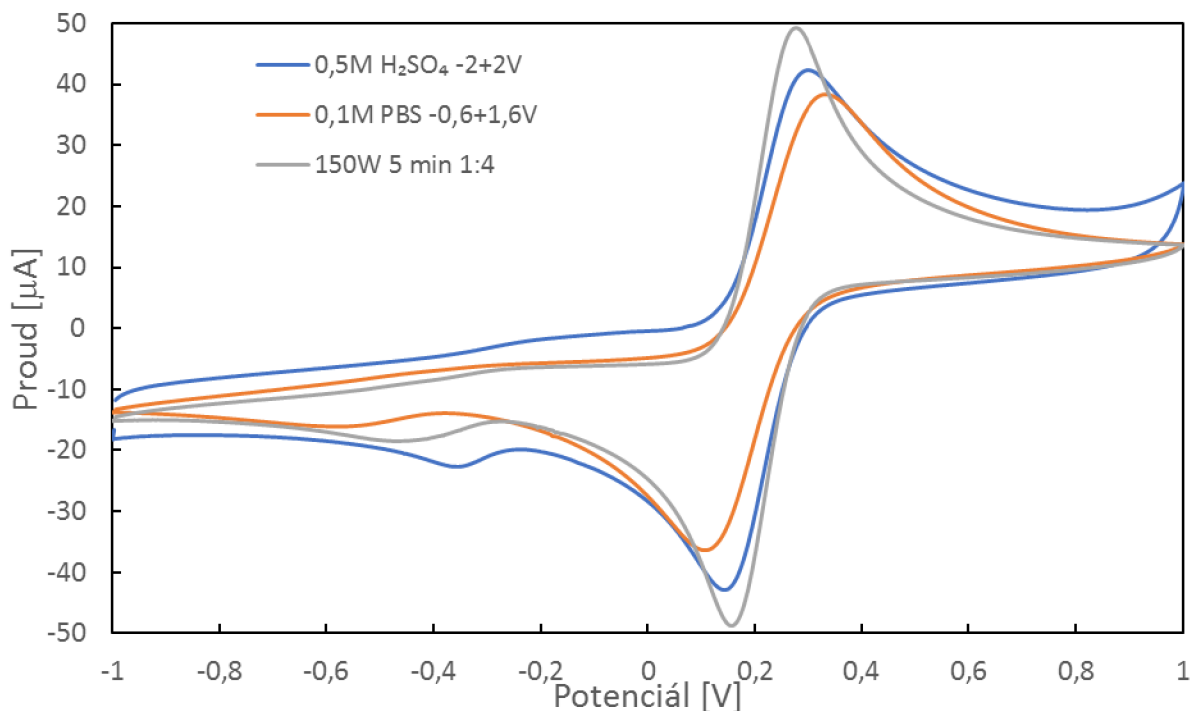
Obr. 5.7 Cyklické voltamogramy uhlíkové elektrody elektrochemicky modifikované, charakterizované v roztoku 2,5mM ferro-ferrikyanidu draselného v 0,1M KCl při rychlosti $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ve zvoleném potenciálovém rozsahu

Na Obr. 5.8 jsou voltamogramy srovnávající různé časy a výkony při předúpravě povrchu pracovní elektrody působením plazmatu. ΔE_p u elektrody předupravené plazmou s větším podílem argonu je při rychlosti polarizace $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 116 mV, u elektrody předupravené plazmou s větším podílem kyslíku-5 min 121 mV a u elektrody předupravené plazmou s větším podílem kyslíku-15 min 110 mV, I_{pa} je u všech plazmaticky oxidovaných elektrod asi $53 \mu\text{A}$. Jak je z grafu patrné, dvojnásobný výkon plazmy a zároveň trojnásobný čas působení výrazné zvětšení proudové odezvy nepřinesl, takže stačí nižší výkon i čas oxidace. Poměr plynu nemá výrazný vliv na elektrochemické chování elektrody. Při srovnání těchto tří použitých plazmatických oxidací vykazuje nejlepší elektrochemickou odezvu elektroda plazmaticky oxidovaná vyšším výkonem (300 W) s vyšší dobou oxidace (15 min) ve směsi plynů argon:kyslík 1:4.

Na základě hodnocených parametrů mají nejlepší vlastnosti elektrody v Obr. 5.9. Největší proudové odezvy dosahují elektrody předupravené pomocí plazmy ΔE_p do 121 mV, I_{pa} asi $53 \mu\text{A}$. Mírně horší přenos elektronů mají elektrochemicky předupravené uhlíkové elektrody (H_2SO_4 ΔE_p 149 mV, I_{pa} $41 \mu\text{A}$, NaOH ΔE_p 176 mV, I_{pa} $41 \mu\text{A}$, PBS ΔE_p 196 mV, I_{pa} $45 \mu\text{A}$). Nevýhodou zde může být manipulace s kyselinou nebo hydroxidem. V případě elektrochemické předúpravy pomocí roztoku fosfátového pufru tato nevýhoda zaniká z důvodu neutrálního pH (roztok je připravován na pH=7,4).



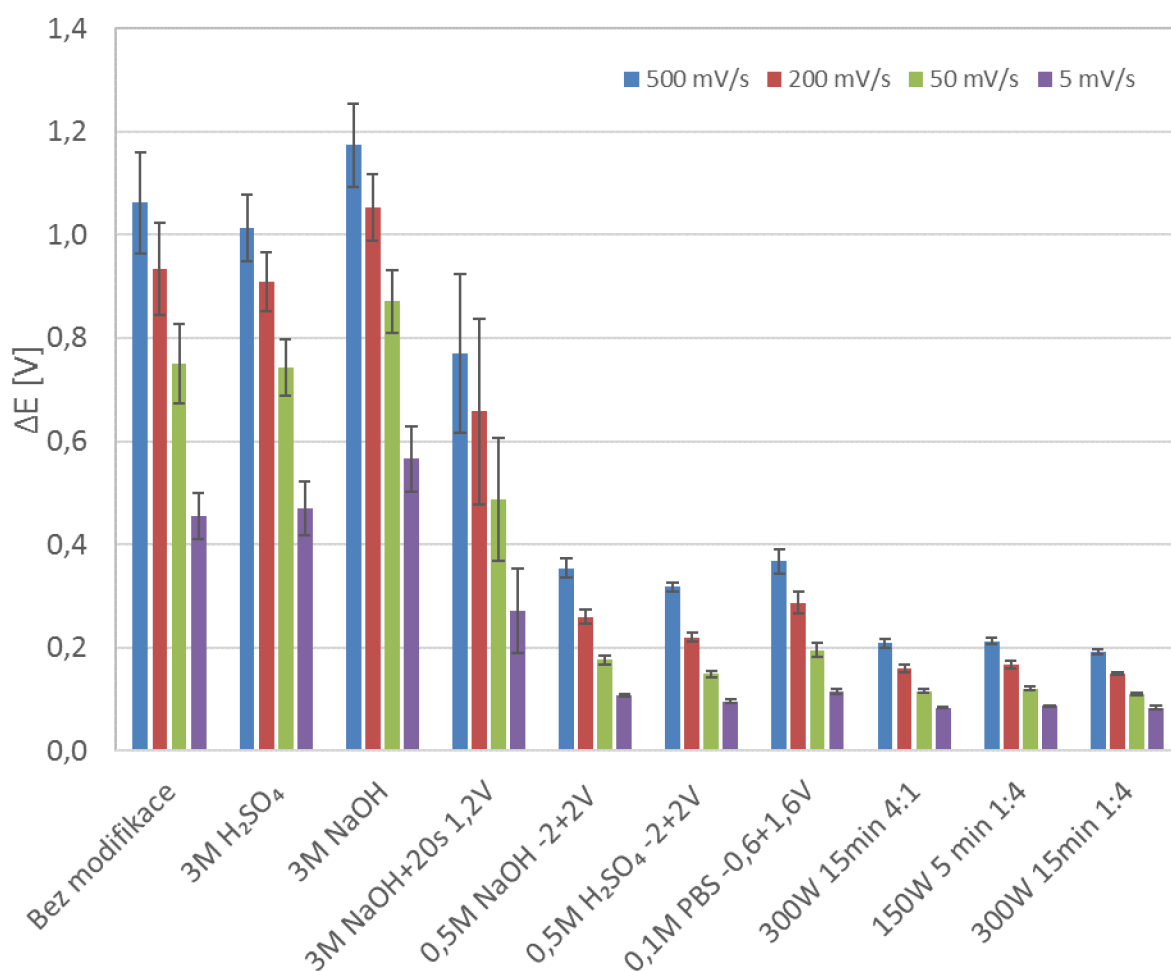
Obr. 5.8 Voltamogramy plazmou modifikovaných pracovních elektrod charakterizované v roztoku 2,5mM ferro-ferrikyanidu draselného v 0,1M KCl při rychlosti změny potenciálu $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Ve výřezu je zobrazen detail anodického piku daných voltamogramů



Obr. 5.9 Srovnání cyklických voltamogramů naměřených v roztoku 2,5mM ferro-ferrikyanidu draselného v 0,1M KCl při rychlosti změny potenciálu $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ na modifikovaných elektrodách elektrochemickou předúpravou ve fosfátovém pufru a kyselině sírové, dále plazmatickou oxidací

Rozdíl ΔE_p odečtený z voltamogramů na základě maxima anodického a katodického proudového píku je zobrazen na Obr. 5.10. Je patrný velký rozdíl mezi jednotlivými metodami předúpravy. ΔE_p se snižuje se snižující se rychlostí změny potenciálu. Výběrové směrodatné odchylky zobrazené v grafu (pomocí chybových úseček) mohou mít určitý vztah k opakovatelnosti měření.

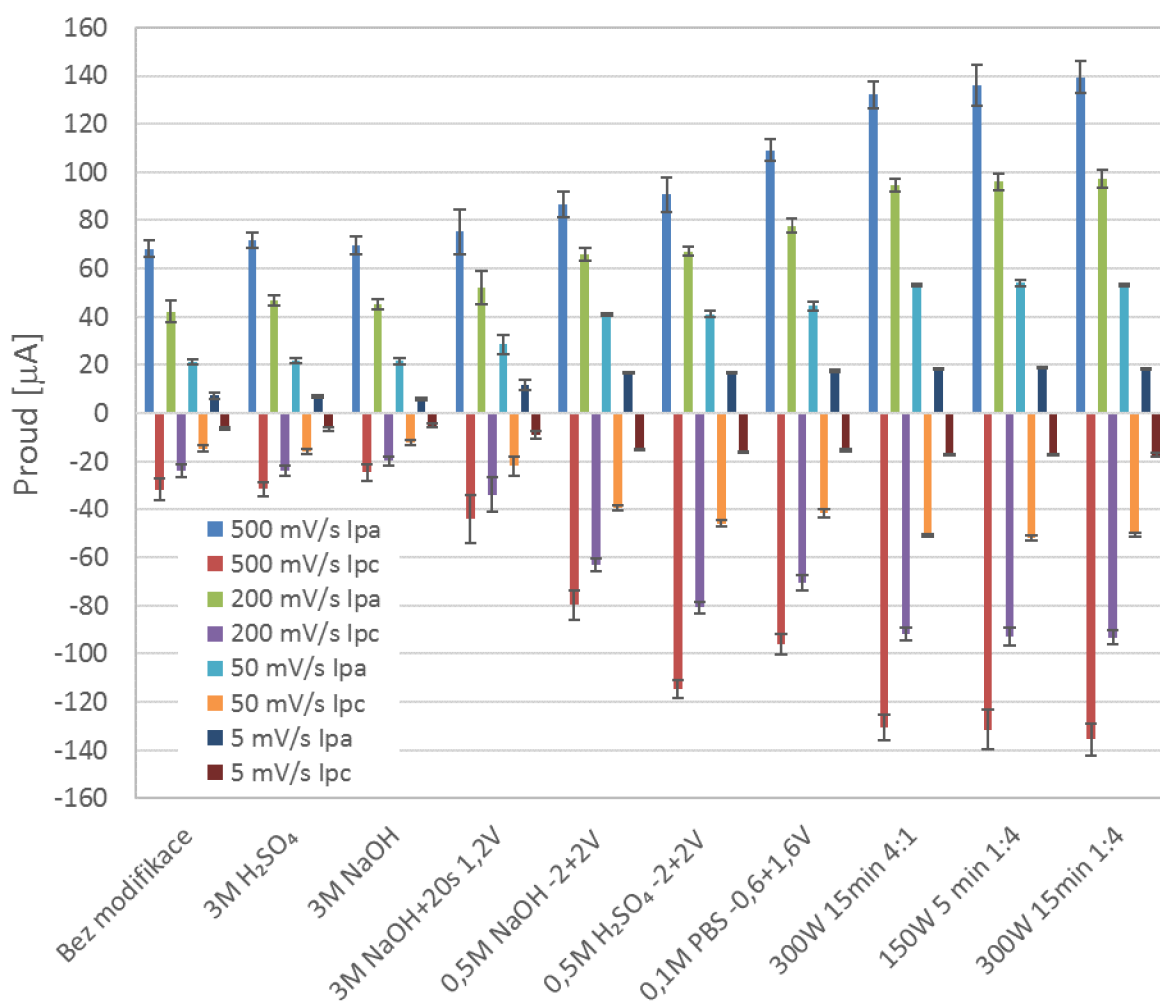
Tyto výsledky jsou důležité k hodnocení rychlosti přenosu elektronů na povrchu elektrod. Nejhoršího výsledku dosahují elektrody bez modifikace a chemicky předupravené, které při nejvyšší rychlosti přesahují hodnoty 1000 mV. Elektrody elektrochemicky předupravené dosahují při nejnižších rychlostech téměř 100 mV. Plazmaticky předupravené elektrody jsou ještě lepší z hlediska přenosu elektronů, ΔE_p je kolem 85 mV při rychlosti polarizace 5 mV.s⁻¹.



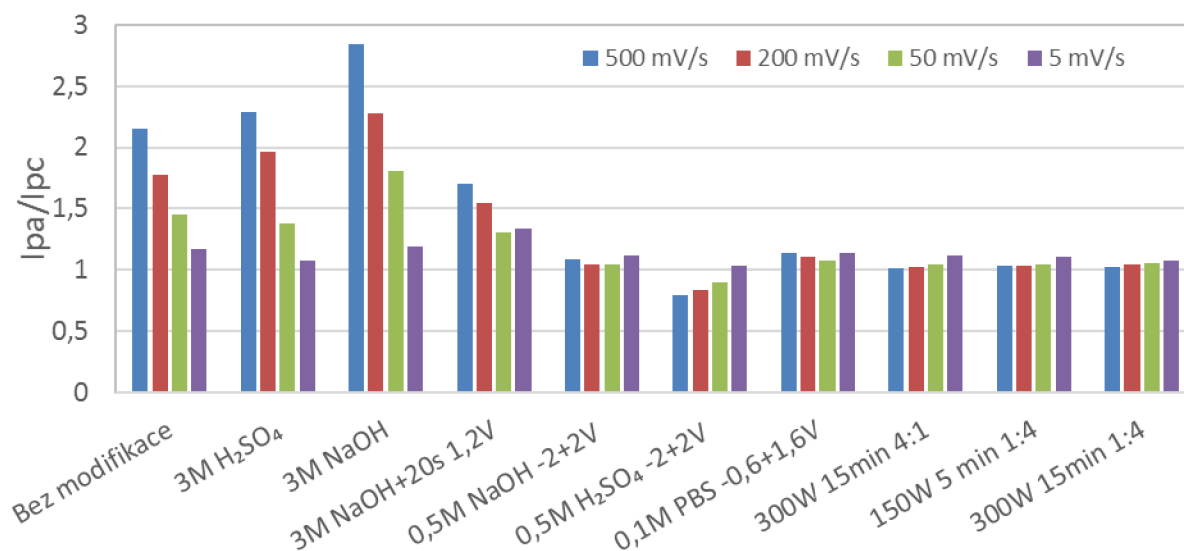
Obr. 5.10 Srovnání rozdílů potenciálů mezi anodickým a katodickým pikem ΔE_p charakterizovaných uhlíkových elektrod při rychlostech změny potenciálu 500, 200, 50 a 5 mV.s⁻¹ v roztoku 2,5mM ferro-ferrikyanidu draselného v 0,1M KCl. Chybové úsečky zobrazují velikost výběrové směrodatné odchylky s rozdílu potenciálů ΔE_p

Na Obr. 5.11 jsou zobrazeny proudové odezvy jednotlivých elektrod. Anodické proudové odezvy jsou orientovány nahoru a katodické dolů – označeny zápornými hodnotami. Z tohoto grafu je patrný rozdíl mezi anodickou a katodickou hodnotou proudu, ačkoliv by dle Randles-Ševčíkovy rovnice (3) měly být obě hodnoty stejné. Jedním z možných vysvětlení je narušení rovnováhy reakce, z důvodu vyčerpávání oxidované formy látky. Absolutní hodnota podílu anodické a katodické proudové odezvy je zobrazena na Obr. 5.12.

Elektrody předupravené elektrochemicky a plazmaticky mají anodickou i katodickou hodnotu proudu téměř stejnou. Vykazují jen nepatrné rozdíly obou proudů – jejich poměr je téměř roven jedné a splňují tak podmínku Randles-Ševčíkovy rovnice (3). V případě elektrody předupravené elektrochemicky v kyselině sírové je dokonce katodický proud větší než anodický.



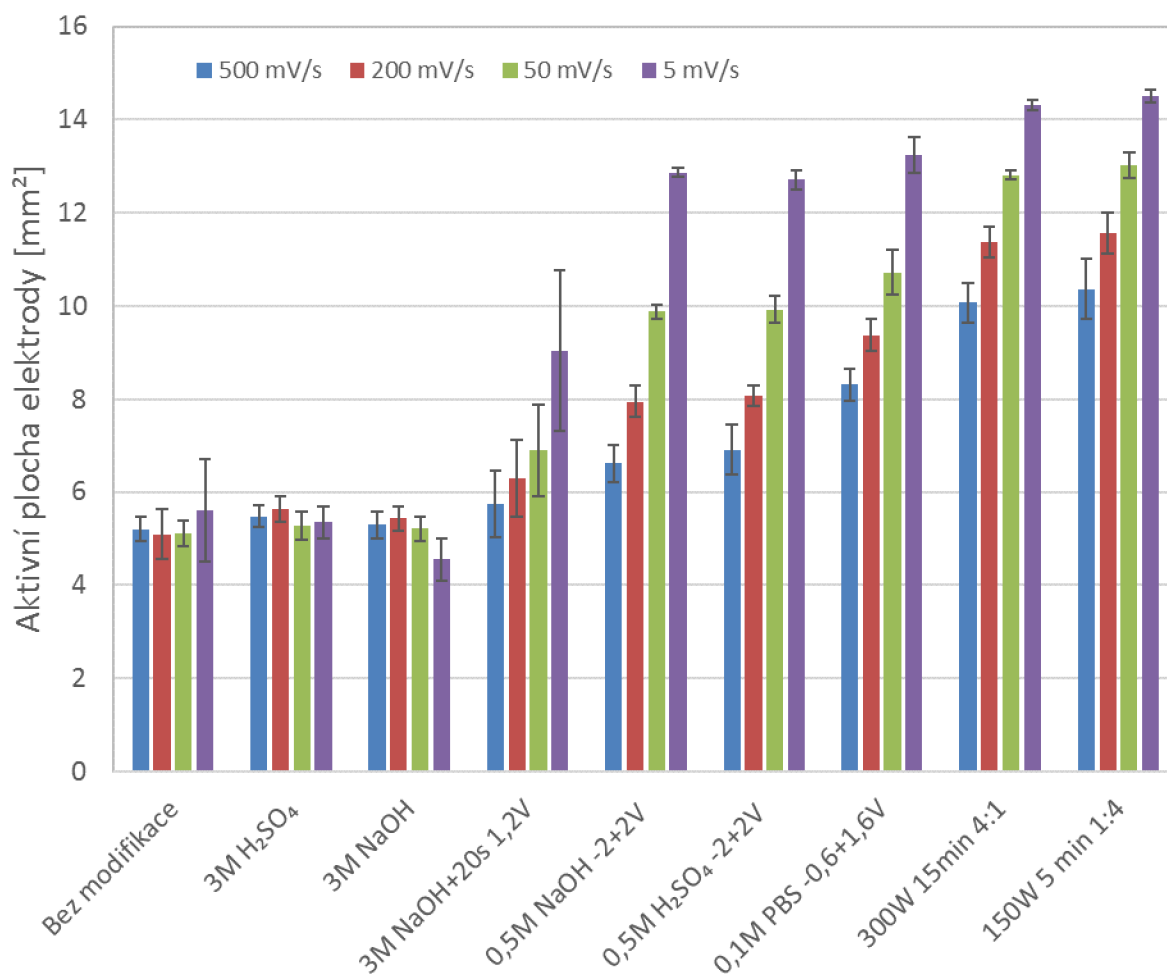
Obr. 5.11 Srovnání proudové odezvy charakterizovaných elektrod v roztoku 2,5mM ferro-ferrikyanidu draselného v 0,1M KCl v závislosti na rychlosti polarizace. Chybové úsečky zobrazují velikost výběrové směrodatné odchylky proudové odezvy



Obr. 5.12 Poměr velikosti anodické a katodické proudové odezvy charakterizovaných elektrod v roztoku 2,5mM ferro-ferrikyjanidu draselného v 0,1M KCl v závislosti na rychlosti polarizace

Geometrická plocha elektrody je asi 7 mm². Pojivo u této pasty způsobí, že skutečná aktivní plocha může být ještě menší. Aby přenos náboje byl co největší, je důležitá předúprava uhlíkové pracovní elektrody. Z Obr. 5.13 je patrné, že aktivní plocha elektrody bez modifikace a elektrod chemicky modifikovaných je velmi podobná a je nižší než skutečná geometrická plocha (asi 5 mm² při rychlosti polarizace 5 mV.s⁻¹). Vlivem elektrochemické předúpravy dochází ke zvětšení aktivní plochy odstraněním pojiva a příměsí hydrofobního charakteru obsažených v pastě.

Nejllepších výsledků je dosaženo předúpravou elektrody plazmatickou oxidací, kdy při nejnižší rychlosti změny potenciálu vykazuje elektroda dvojnásobnou aktivní plochu elektrody oproti geometrické ploše (více než 14 mm² při rychlosti polarizace 5 mV.s⁻¹). Velmi dobrých výsledků dosahuje také elektroda elektrochemicky předupravená v prostředí fosfátového pufru (13,2 mm² při rychlosti polarizace 5 mV.s⁻¹). Jen o málo horšího výsledku dosahují elektrochemicky předupravené elektrody v kyselém a zásaditém prostředí (asi 12,8 mm² při rychlosti polarizace 5 mV.s⁻¹). Menší než geometrickou plochu elektrody vykazují chemicky předupravené elektrody, které mají velmi podobné výsledky jako elektrody bez úpravy.



Obr. 5.13 Aktivní plocha elektrody v závislosti na rychlosti polarizace pro jednotlivé studované elektrody. Chybové úsečky zobrazují velikost výběrové směrodatné odchylky aktivní plochy elektrody

V Tab. 5.1, Tab. 5.2, Tab. 5.3, Tab. 5.4 jsou shrnuty konkrétní průměrné hodnoty rozdílů anodických a katodických potenciálů ΔE_p spolu s jejich výběrovými směrodatnými odchylkami, průměrné hodnoty anodických a katodických proudových odezev I_{pa} a I_{pc} , spolu s jejich výběrovými směrodatnými odchylkami, poměry anodické a katodické proudové odezvy I_{pa} / I_{pc} a průměrné hodnoty vypočítané aktivní plochy elektrod A spolu s jejich výběrovými směrodatnými odchylkami v závislosti na rychlosti polarizace, která byla použita při měření.

Tab. 5.1 Srovnání rozdílů anodických a katodických potenciálů ΔE_p studovaných elektrod při různých rychlostech polarizace a jejich výběrové směrodatné odchylky s

	Bez modifikace		3M H ₂ SO ₄		3M NaOH		3M NaOH+20s 1,2V		0,5M NaOH -2+2V	
	ΔE_p [mV]	S_{Ep} [mV]	ΔE_p [mV]	S_{Ep} [mV]	ΔE_p [mV]	S_{Ep} [mV]	ΔE_p [mV]	S_{Ep} [mV]	ΔE_p [mV]	S_{Ep} [mV]
500mV.s ⁻¹	1062,01	97,63	1013,53	65,18	1173,62	81,51	771,13	154,06	354,35	18,24
400mV.s ⁻¹	1043,88	101,38	983,54	58,12	1159,32	64,34	724,40	153,75	326,10	16,96
300mV.s ⁻¹	995,05	93,65	948,66	61,25	1085,73	70,92	697,89	173,31	294,37	17,31
200mV.s ⁻¹	934,36	89,53	909,25	56,49	1053,99	64,35	657,44	179,59	260,19	13,86
100mV.s ⁻¹	843,68	85,06	826,24	57,69	968,89	70,34	562,22	134,41	212,75	12,06
50mV.s ⁻¹	751,26	76,55	742,88	54,73	870,89	59,74	486,54	119,38	176,48	8,43
25mV.s ⁻¹	652,21	67,80	654,30	52,04	782,30	74,76	420,97	114,63	150,67	6,62
10mV.s ⁻¹	534,67	48,67	541,30	50,42	664,41	72,74	334,82	99,62	123,12	3,42
5mV.s ⁻¹	455,15	43,61	469,80	52,62	566,41	63,25	272,04	81,90	107,77	3,04
50mV.s ⁻¹	742,54	63,30	743,93	47,91	859,38	70,02	480,61	112,13	178,92	6,87

	0,5M H ₂ SO ₄ -2+2V		0,1M PBS -0,6+1,6V		300W 15min 4:1		150W 5 min 1:4		300W 15min 1:4	
	ΔE_p [mV]	S_{Ep} [mV]	ΔE_p [mV]	S_{Ep} [mV]	ΔE_p [mV]	S_{Ep} [mV]	ΔE_p [mV]	S_{Ep} [mV]	ΔE_p [mV]	S_{Ep} [mV]
500mV.s ⁻¹	318,43	8,64	367,95	23,51	209,15	8,99	213,22	6,41	192,87	5,27
400mV.s ⁻¹	285,99	10,47	344,59	24,60	194,50	10,03	201,01	6,40	182,29	4,15
300mV.s ⁻¹	255,65	7,58	320,17	24,39	180,67	7,97	185,55	6,91	167,65	4,15
200mV.s ⁻¹	220,43	8,32	287,74	21,10	160,32	8,06	167,65	7,54	149,74	3,05
100mV.s ⁻¹	178,57	4,96	236,82	17,70	135,09	5,02	143,23	5,75	128,59	2,30
50mV.s ⁻¹	149,27	5,45	195,66	13,53	116,38	4,15	121,25	4,16	109,86	1,99
25mV.s ⁻¹	130,10	4,83	164,62	10,35	103,35	3,04	106,61	4,15	97,66	0,00
10mV.s ⁻¹	108,81	3,42	134,63	6,83	91,14	1,15	93,59	1,15	87,08	1,15
5mV.s ⁻¹	96,61	3,66	115,09	4,01	83,82	1,15	87,08	1,15	83,82	3,05
50mV.s ⁻¹	146,13	4,96	201,59	8,54	121,26	4,15	126,14	6,09	113,93	2,30

Tab. 5.2 Srovnání hodnot anodických a katodických proudových odezev I_{pa} a I_{pc} při různých rychlostech polarizace včetně jejich výběrových směrodatných odchylek s

		Bez modifikace		3M H ₂ SO ₄		3M NaOH		3M NaOH +20s 1,2V		0,5M NaOH -2+2V	
		I_p [μA]	s_{Ip} [μA]	I_p [μA]	s_{Ip} [μA]	I_p [μA]	s_{Ip} [μA]	I_p [μA]	s_{Ip} [μA]	I_p [μA]	s_{Ip} [μA]
500mV.s ⁻¹	I_{pa}	68,32	3,28	71,88	3,09	69,50	3,81	75,29	9,38	86,76	5,20
	I_{pc}	-31,74	4,49	-31,41	2,87	-24,44	3,51	-44,12	10,17	-79,78	6,14
400mV.s ⁻¹	I_{pa}	64,54	3,70	66,85	3,47	65,50	3,11	70,38	9,61	81,14	4,28
	I_{pc}	-29,33	3,76	-28,63	3,18	-23,82	3,11	-41,81	9,33	-76,25	4,80
300mV.s ⁻¹	I_{pa}	55,13	2,64	57,88	2,47	56,42	2,53	62,47	8,22	74,49	3,39
	I_{pc}	-26,92	2,97	-26,66	2,44	-21,73	2,71	-38,53	8,61	-70,87	4,27
200mV.s ⁻¹	I_{pa}	42,26	4,42	46,79	2,21	45,13	2,16	52,21	6,92	65,92	2,85
	I_{pc}	-23,76	2,65	-23,78	2,34	-19,78	1,89	-33,75	7,07	-62,95	2,68
100mV.s ⁻¹	I_{pa}	30,78	1,67	31,84	1,61	31,09	1,44	38,37	5,90	51,87	1,36
	I_{pc}	-18,72	1,57	-19,63	1,58	-16,24	1,26	-27,13	5,25	-49,97	1,67
50mV.s ⁻¹	I_{pa}	21,21	1,16	21,86	1,27	21,62	1,12	28,61	4,10	41,00	0,65
	I_{pc}	-14,61	1,44	-15,87	1,30	-11,99	1,15	-21,88	4,06	-39,10	0,98
25mV.s ⁻¹	I_{pa}	15,15	1,39	15,58	0,71	14,94	0,89	22,14	3,43	31,70	0,62
	I_{pc}	-12,05	1,51	-12,61	0,98	-9,46	1,10	-17,03	3,05	-31,74	0,83
10mV.s ⁻¹	I_{pa}	10,96	1,45	10,43	0,57	9,57	0,57	15,66	2,28	22,17	0,29
	I_{pc}	-8,65	1,65	-8,14	0,93	-5,76	0,94	-11,87	2,33	-22,33	0,41
5mV.s ⁻¹	I_{pa}	7,35	1,44	7,02	0,45	5,97	0,59	11,85	2,27	16,88	0,12
	I_{pc}	-6,31	0,74	-6,50	0,79	-5,02	0,60	-8,85	1,60	-15,14	0,24
50mV.s ⁻¹	I_{pa}	22,74	1,50	23,86	1,55	22,67	1,42	30,10	3,79	41,53	0,63
	I_{pc}	-15,30	1,04	-15,54	1,15	-12,28	1,21	-22,68	3,88	-39,60	0,38

		0,5M H ₂ SO ₄ -2+2V		0,1M PBS -0,6+1,6V		300W 15min 4:1		150W 5 min 1:4		300W 15min 1:4	
		I_p [μA]	s_{Ip} [μA]	I_p [μA]	s_{Ip} [μA]	I_p [μA]	s_{Ip} [μA]	I_p [μA]	s_{Ip} [μA]	I_p [μA]	s_{Ip} [μA]
500mV.s ⁻¹	I_{pa}	90,66	7,16	109,20	4,46	132,16	5,55	136,04	8,45	139,32	6,62
	I_{pc}	-114,79	3,75	-95,86	4,22	-130,60	5,39	-131,42	8,37	-135,58	6,60
400mV.s ⁻¹	I_{pa}	84,89	4,00	100,78	3,42	123,81	5,41	125,33	7,06	129,70	5,66
	I_{pc}	-104,90	2,91	-89,78	4,21	-119,69	5,13	-121,68	7,10	-124,49	5,03
300mV.s ⁻¹	I_{pa}	76,54	3,48	90,63	3,38	110,47	3,51	112,51	4,42	114,82	4,09
	I_{pc}	-94,28	3,02	-81,46	3,69	-108,20	4,24	-109,34	5,63	-110,31	4,21
200mV.s ⁻¹	I_{pa}	67,12	1,85	77,81	2,86	94,43	2,66	96,04	3,59	97,22	3,52
	I_{pc}	-80,78	2,26	-70,39	3,28	-91,84	2,66	-92,79	3,66	-93,22	2,90
100mV.s ⁻¹	I_{pa}	52,44	1,37	58,92	2,26	71,52	1,09	72,70	2,18	72,10	1,54
	I_{pc}	-60,81	1,51	-54,14	2,53	-68,79	1,12	-69,93	2,35	-68,99	1,63
50mV.s ⁻¹	I_{pa}	41,18	1,20	44,52	2,01	53,14	0,41	54,01	1,12	53,21	0,77
	I_{pc}	-45,96	1,28	-41,43	1,91	-50,90	0,67	-51,81	1,12	-50,63	0,78
25mV.s ⁻¹	I_{pa}	31,53	0,75	33,79	1,41	38,81	0,24	39,82	0,45	38,94	0,57
	I_{pc}	-34,01	0,71	-33,45	1,34	-39,08	0,11	-39,88	0,57	-38,49	0,67
10mV.s ⁻¹	I_{pa}	21,89	0,40	22,94	0,72	25,48	0,15	25,68	0,44	25,20	0,18
	I_{pc}	-22,35	0,32	-22,77	0,71	-25,40	0,14	-25,92	0,25	-25,14	0,26
5mV.s ⁻¹	I_{pa}	16,69	0,27	17,38	0,50	18,79	0,14	19,03	0,17	18,58	0,05
	I_{pc}	-16,21	0,15	-15,29	0,47	-16,78	0,12	-17,26	0,18	-17,29	0,74
50mV.s ⁻¹	I_{pa}	42,53	1,00	45,24	1,44	53,68	0,41	54,08	1,06	53,71	1,25
	I_{pc}	-47,31	0,91	-41,73	1,41	-50,41	0,67	-50,97	0,76	-50,55	0,98

Tab. 5.3 Poměr anodické a katodické proudové odezvy I_{pa} / I_{pc} v závislosti na rychlostech polarizace

	Bez modifikace	3M H ₂ SO ₄	3M NaOH	3M NaOH +20s 1,2V	0,5M NaOH -2+2V
	I_{pa} / I_{pc}	I_{pa} / I_{pc}	I_{pa} / I_{pc}	I_{pa} / I_{pc}	I_{pa} / I_{pc}
500mV.s ⁻¹	2,15	2,29	2,84	1,71	1,09
400mV.s ⁻¹	2,20	2,33	2,75	1,68	1,06
300mV.s ⁻¹	2,05	2,17	2,60	1,62	1,05
200mV.s ⁻¹	1,78	1,97	2,28	1,55	1,05
100mV.s ⁻¹	1,64	1,62	1,91	1,41	1,04
50mV.s ⁻¹	1,45	1,38	1,80	1,31	1,05
25mV.s ⁻¹	1,26	1,24	1,58	1,30	1,00
10mV.s ⁻¹	1,27	1,28	1,66	1,32	0,99
5mV.s ⁻¹	1,17	1,08	1,19	1,34	1,11
50mV.s ⁻¹	1,49	1,54	1,85	1,33	1,05

	0,5M H ₂ SO ₄ -2+2V	0,1M PBS -0,6+1,6V	300W 15min 4:1	150W 5 min 1:4	300W 15min 1:4
	I_{pa} / I_{pc}	I_{pa} / I_{pc}	I_{pa} / I_{pc}	I_{pa} / I_{pc}	I_{pa} / I_{pc}
500mV.s ⁻¹	0,79	1,14	1,01	1,04	1,03
400mV.s ⁻¹	0,81	1,12	1,03	1,03	1,04
300mV.s ⁻¹	0,81	1,11	1,02	1,03	1,04
200mV.s ⁻¹	0,83	1,11	1,03	1,03	1,04
100mV.s ⁻¹	0,86	1,09	1,04	1,04	1,05
50mV.s ⁻¹	0,90	1,07	1,04	1,04	1,05
25mV.s ⁻¹	0,93	1,01	0,99	1,00	1,01
10mV.s ⁻¹	0,98	1,01	1,00	0,99	1,00
5mV.s ⁻¹	1,03	1,14	1,12	1,10	1,07
50mV.s ⁻¹	0,90	1,08	1,06	1,06	1,06

Tab. 5.4 Vypočítané aktivní plochy elektrod A pro různé rychlosti polarizace a jejich směrodatné odchylky s

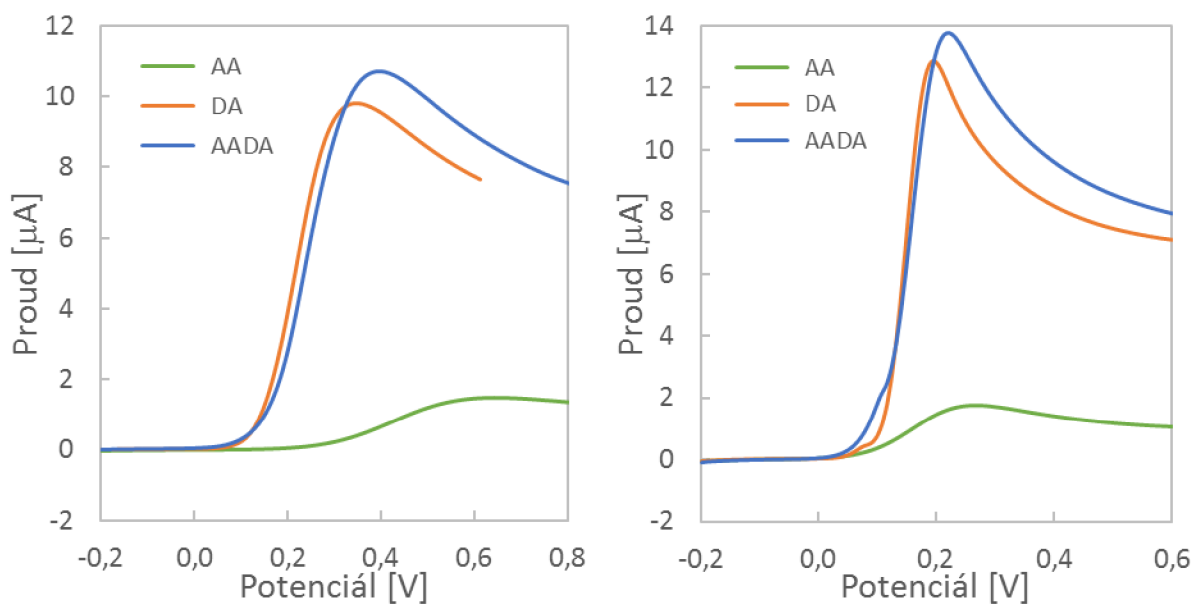
	Bez modifikace		3M H ₂ SO ₄		3M NaOH		3M NaOH +20s 1,2V		0,5M NaOH -2+2V	
	A [mm ²]	s _A [mm ²]	A [mm ²]	s _A [mm ²]	A [mm ²]	s _A [mm ²]	A [mm ²]	s _A [mm ²]	A [mm ²]	s _A [mm ²]
500mV.s ⁻¹	5,20	0,25	5,48	0,24	5,29	0,29	5,74	0,71	6,61	0,40
400mV.s ⁻¹	5,50	0,32	5,69	0,30	5,58	0,26	5,99	0,82	6,91	0,36
300mV.s ⁻¹	5,42	0,26	5,69	0,24	5,55	0,25	6,14	0,81	7,33	0,33
200mV.s ⁻¹	5,09	0,53	5,64	0,27	5,44	0,26	6,29	0,83	7,94	0,34
100mV.s ⁻¹	5,24	0,28	5,42	0,27	5,30	0,25	6,54	1,01	8,83	0,23
50mV.s ⁻¹	5,11	0,28	5,27	0,31	5,21	0,27	6,89	0,99	9,88	0,16
25mV.s ⁻¹	5,16	0,47	5,31	0,24	5,09	0,30	7,54	1,17	10,80	0,21
10mV.s ⁻¹	5,91	0,78	5,62	0,31	5,16	0,31	8,44	1,23	11,94	0,16
5mV.s ⁻¹	5,60	1,10	5,35	0,34	4,55	0,45	9,03	1,73	12,86	0,09
50mV.s ⁻¹	5,48	0,36	5,75	0,37	5,46	0,34	7,25	0,91	10,00	0,15

	0,5M H ₂ SO ₄ -2+2V		0,1M PBS -0,6+1,6V		300W 15min 4:1		150W 5 min 1:4		300W 15min 1:4	
	A [mm ²]	s _A [mm ²]	A [mm ²]	s _A [mm ²]	A [mm ²]	s _A [mm ²]	A [mm ²]	s _A [mm ²]	A [mm ²]	s _A [mm ²]
500mV.s ⁻¹	6,91	0,55	8,32	0,34	10,07	0,42	10,36	0,64	10,61	0,50
400mV.s ⁻¹	7,23	0,34	8,58	0,29	10,55	0,46	10,67	0,60	11,05	0,48
300mV.s ⁻¹	7,53	0,34	8,91	0,33	10,86	0,34	11,07	0,43	11,29	0,40
200mV.s ⁻¹	8,08	0,22	9,37	0,35	11,37	0,32	11,57	0,43	11,71	0,42
100mV.s ⁻¹	8,93	0,23	10,04	0,39	12,18	0,19	12,38	0,37	12,28	0,26
50mV.s ⁻¹	9,92	0,29	10,73	0,48	12,80	0,10	13,01	0,27	12,82	0,18
25mV.s ⁻¹	10,74	0,26	11,51	0,48	13,22	0,08	13,57	0,15	13,27	0,20
10mV.s ⁻¹	11,79	0,21	12,36	0,39	13,72	0,08	13,83	0,24	13,58	0,10
5mV.s ⁻¹	12,72	0,21	13,24	0,38	14,31	0,10	14,50	0,13	14,16	0,04
50mV.s ⁻¹	10,24	0,24	10,90	0,35	12,93	0,10	13,03	0,26	12,94	0,30

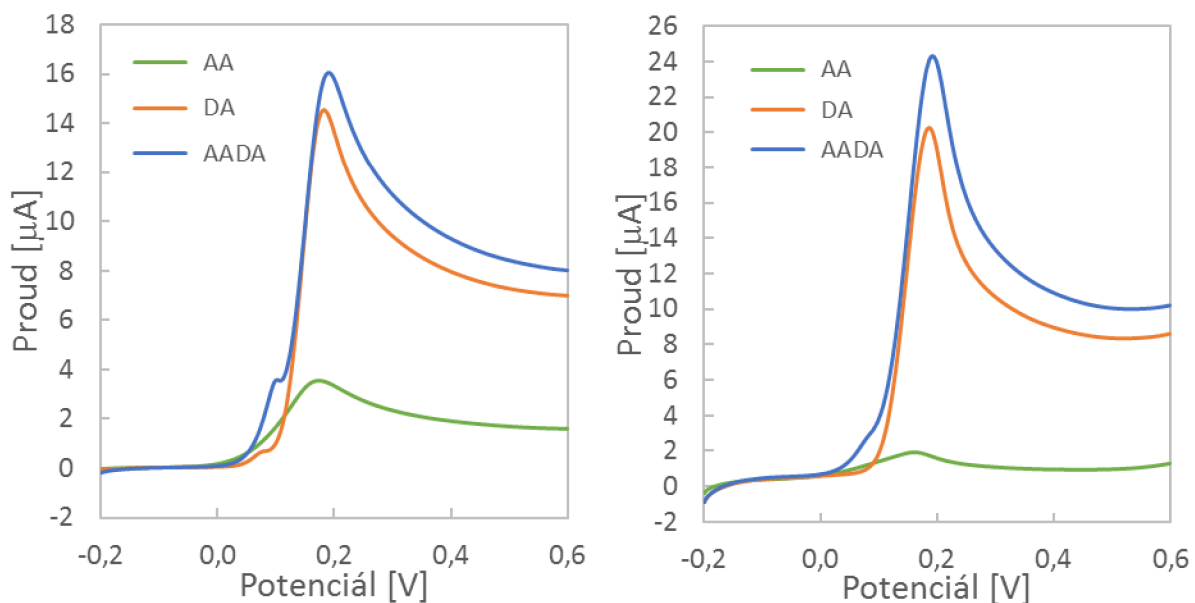
5.2 Detekce kyseliny askorbové a dopaminu

Na základě elektrochemické charakterizace studovaných elektrod, jejichž výsledky jsou diskutovány výše, bylo vybráno několik elektrod, na kterých byla provedena detekce kyseliny askorbové a dopaminu. Byly vybrány předupravené elektrody označené „300W 15min 1:4“, „0,1M PBS -0,6+1,6V“, „0,5M H₂SO₄ -2+2V“ a pro srovnání elektroda bez úpravy. Detekce byla provedena pomocí lineární voltametrie. Nejprve bylo provedeno stanovení 1mM kyseliny askorbové v 0,1M PBS, dále 1mM dopaminu v 0,1M PBS a na závěr bylo provedeno jejich současné stanovení z roztoku 0,5mM kyseliny askorbové a 1mM dopaminu v 0,1M PBS. Měření proběhlo při rychlosti polarizace 10 mV.s⁻¹ v potenciálovém rozsahu od -0,2 do +0,6 V u předupravených elektrod a v potenciálovém rozsahu od -0,2 do +1 V u neupravené elektrody.

Výsledky stanovení AA, DA a jejich současného stanovení na jednotlivých elektrodách jsou ukázány na Obr. 5.14 a Obr. 5.15.



Obr. 5.14 a) Elektroda bez modifikace, b) elektroda předupravená elektrochemicky v 0,1M PBS; voltamogramy 1mM kyseliny askorbové, 1mM dopaminu, směsi 0,5mM kyseliny askorbové a 1mM dopaminu v 0,1M PBS, při rychlosti polarizace $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

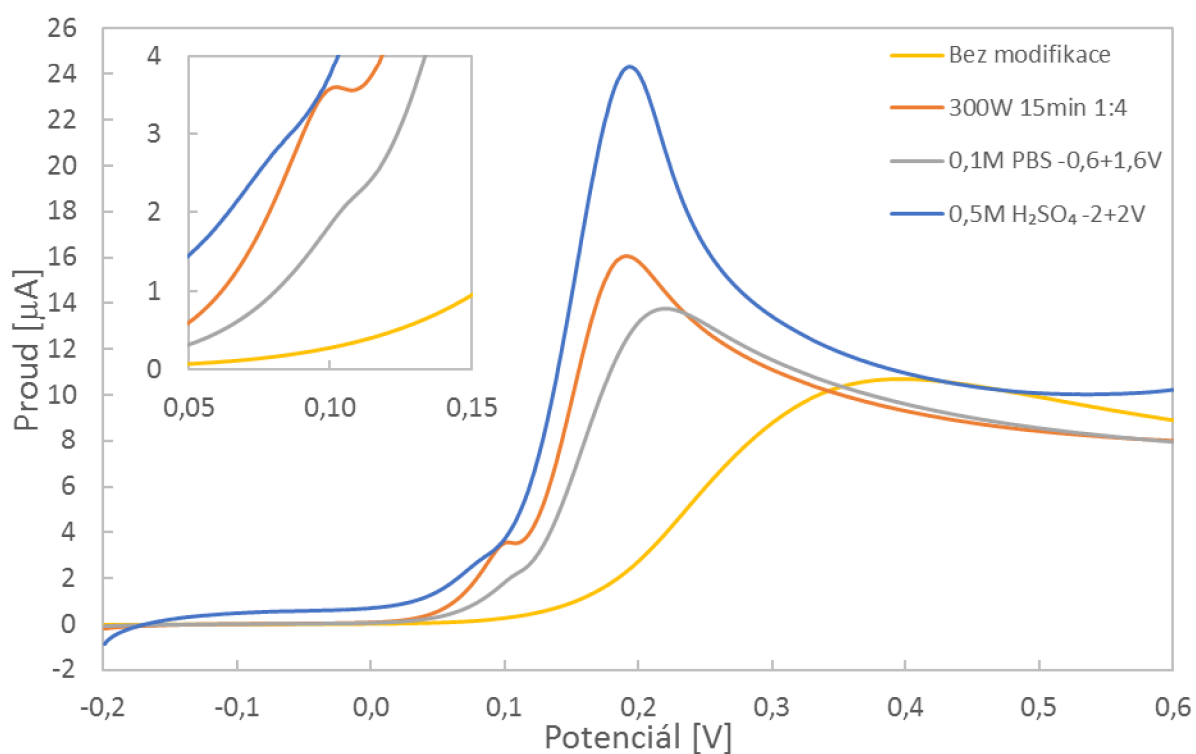


Obr. 5.15 a) Elektroda předupravená plazmou, b) elektrochemicky předupravená elektroda v 0,5M kyselině sírové; voltamogramy 1mM kyseliny askorbové, 1mM dopaminu, směsi 0,5mM kyseliny askorbové a 1mM dopaminu v 0,1M PBS, při rychlosti polarizace $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Při detekci kyseliny askorbové (AA) lineární voltametrií je výška píku I_p $1,4 \mu\text{A}$ u elektrody bez úpravy a $3,4 \mu\text{A}$ u elektrody předupravené plazmaticky. U elektrody předupravené elektrochemicky v kyselině sírové je I_p ještě nižší než u elektrody bez úpravy.

Přestože je koncentrace dopaminu stejná jako AA, tak dochází k mnohem větším proudovým odezvám. U elektrody bez úpravy je I_p 9,8 μA a nejlepší odezva 19,3 μA u elektrody elektrochemicky předupravené v kyselině sírové. Elektroda předupravená v PBS ani u jedné z látek nedosahuje výrazně lepšího výsledku oproti elektrodě bez úpravy, ačkoli ve ferroferrikyanidu draselném měla největší proudovou odezvu mezi elektrochemickými předúpravami.

Na Obr. 5.16 je uvedeno srovnání voltamogramů naměřených ve směsi AA a DA. Z hlediska proudové odezvy I_p dosahuje nejvyšších hodnot elektroda předupravená v kyselině sírové 23,4 μA , avšak není dostatečně selektivní pro AA (viz samostatná odezva). Plazmovaná elektroda je selektivní a dochází k oddělení menšího píku AA a většího DA. Z důvodu výrazně lepší odezvy DA nejsou oba píky srovnatelné. Všechny proudové odezvy a polohy píků jsou shrnuty v Tab. 5.5.



Obr. 5.16 Lineární voltamogramy různě předupravených elektrod ve směsi 0,5mM AA a 1mM DA v 0,1M PBS, při rychlosti polarizace 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Tab. 5.5 Proudové odezvy a polohy píku stanovené na vybraných elektrodách při detekci látek AA, DA a jejich směsi získané metodou lineární voltametrie, při rychlosti polarizace 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

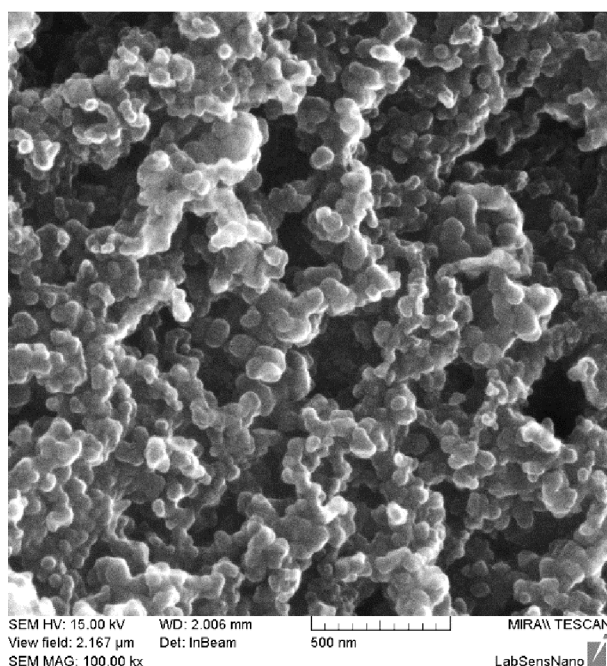
	Bez modifikace		300W 15min 1:4		0,1M PBS -0,6+1,6V		0,5M H ₂ SO ₄ -2+2V	
	E_p [V]	I_p [μA]	E_p [V]	I_p [μA]	E_p [V]	I_p [μA]	E_p [V]	I_p [μA]
AA	0,64	1,42	0,17	3,39	0,26	1,60	0,16	1,12
DA	0,35	9,77	0,18	14,55	0,20	12,74	0,19	19,28
AA+DA	0,39	10,60	0,19	15,85	0,22	13,58	0,19	23,38

5.3 Charakterizace elektrod pomocí SEM

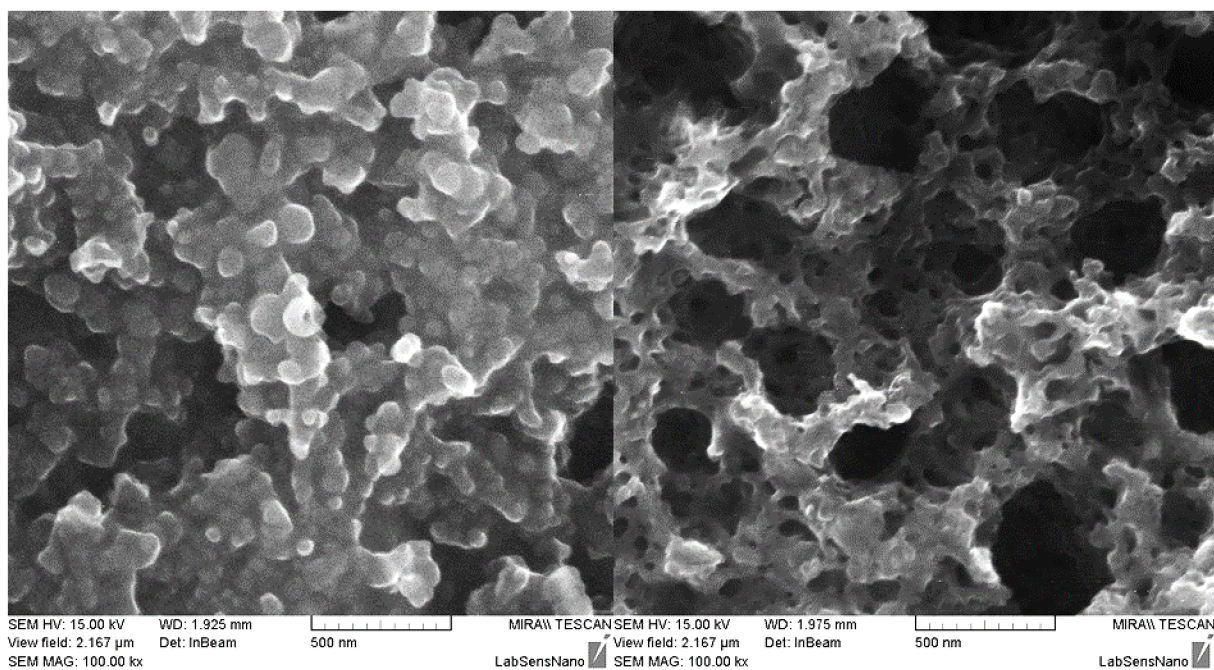
Pro lepší pochopení elektrochemického chování studovaných elektrod byly některé z nich charakterizovány také pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. Bylo vybráno zvětšení 100 000krát.

Na Obr. 5.17 se nachází SEM snímek původní neupravené komerční uhlíkové pasty DuPont 7102 obsahující kulovité útvary. Na Obr. 5.18 jsou ukázány SEM snímky povrchu elektrod předupravených s využitím NaOH. Jak je patrné z Obr. 5.18 vlevo, tak po máčení elektrody v 3M NaOH a následné anodizaci při potenciálu 1,2 V po dobu 20 s v 0,5M NaOH dochází k narušení struktury pasty. Vpravo je zobrazena struktura povrchu elektrody po elektrochemickém cyklování v 0,5M NaOH v potenciálovém rozsahu od -2 do +2 V. Jak může být vidět, tak tato procedura byla poměrně destruktivní a docházelo ke značnému narušení povrchu elektrody (vznik děr). Přesto na této elektrodě byl zaznamenán poměrně rychlý přenos elektronů a ΔE_p 176 mV.

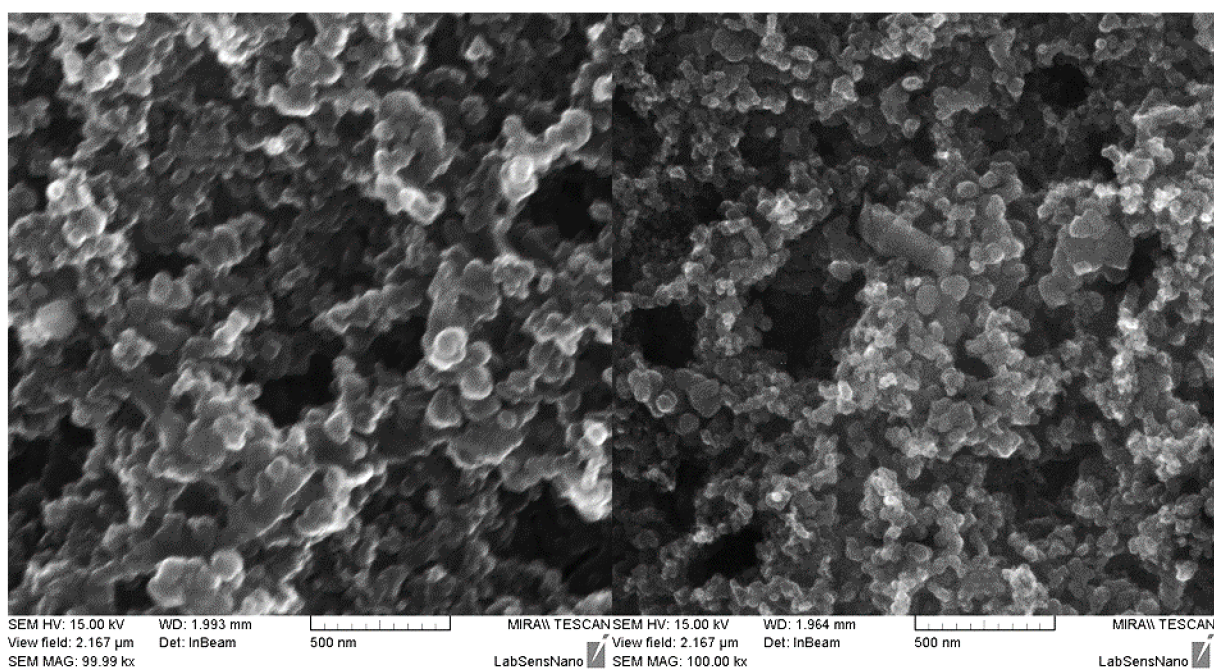
Na Obr. 5.19 jsou ukázány SEM snímky povrchu elektrod předupravených pomocí H₂SO₄ a plazmatu. Bylo pozorováno, že při elektrochemické předúpravě 0,5M kyselinou sírovou cyklováním v potenciálovém rozsahu od -2+2 V, dochází k narušení povrchu elektrody, viz Obr. 5.19 vlevo. Vpravo na Obr. 5.19 je ukázán povrch elektrody plazmaticky předupravené. Je patrné, že vlivem plazmy dochází ke vzniku prohlubní a očištění uhlíkových částic elektrody. Toto pozorování odpovídá i dobrým výsledkům zjištěným při studiu elektrochemického chování elektrod.



Obr. 5.17 SEM snímek uhlíkové pasty DuPont 7102



Obr. 5.18 SEM snímky povrchu elektrod – vlevo elektrody předupravené chemicky v NaOH a anodizované při 1,2 V v NaOH, vpravo elektrochemicky předupravené cyklováním -2+2 V v NaOH



Obr. 5.19 SEM snímky vlevo elektrody předupravené elektrochemicky cyklováním -2+2 V v kyselině sírové, vpravo elektroda plazmaticky oxidovaná 5 min 150 W při poměru plynů argon kyslík 1:4

6. Závěr

Tato práce pojednává o možnostech modifikace tištěných pracovních elektrod různými způsoby předúpravy. Teoretická část popisuje teorii elektrochemických senzorů, je zde zahrnuta teorie tlusté vrstvy, která se při vývoji a výrobě těchto senzorů hojně využívá. Dále je zde popsán tříelektrodový systém, který je často využíván u elektrochemických měření, speciálně při cyklické voltametii. Důležitou částí je také rešerše zaměřená na různé techniky předúpravy povrchu tištěných elektrod.

Předmětem zkoumání byly tištěné pracovní elektrody vytvořené komerční uhlíkovou pastou DuPont 7102 od společnosti DuPont. Pracovní elektrody byly modifikovány metodou plazmatické oxidace a dále byla provedena chemická, elektrochemická a kombinovaná předúprava povrchu těchto tištěných elektrod. Vliv předúpravy byl zhodnocen na základě srovnání s elektrodou bez modifikace. Cyklickou voltametrií ve ferro-ferrikyanidu draselném byly charakterizovány elektrochemické vlastnosti všech studovaných elektrod. U vybraných elektrod následně proběhlo testování odezvy elektrody při detekci dopaminu a kyseliny askorbové lineární voltametrií. Vliv předúpravy na povrch tištěné elektrody byl sledován také pomocí rastrovací elektronové mikroskopie.

Při charakterizaci cyklickou voltametrií bylo zjištěno, že chemická předúprava nevede ke zlepšení chování dané pasty u elektrod máčených v kyselině sírové. Předúprava v hydroxidu sodném naopak ještě zhorší přenos elektronů. U této předúpravy však vede ke zlepšení přenosu elektronů následná anodizace 20 s v roztoku hydroxidu sodného o nižší koncentraci na potenciálu 1,2 V. Rozdíl potenciálů ΔE_p se zlepši na 272 mV oproti hodnotě 566 mV stanovené u elektrody pouze po chemické předúpravě při rychlosti polarizace $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Výrazného zlepšení oproti elektrodě bez úpravy je dosaženo při elektrochemické předúpravě cyklováním v roztocích o různém pH. Rychlosti přenosu elektronů a proudové odezvy elektrod připravených tímto způsobem jsou velmi podobné. Na základě SEM bylo znatelné, že po předúpravě v hydroxidu dochází ke značnému narušení povrchu elektrody. Tato změna ale nemá vliv na zhoršení opakovatelnosti měření. Při rychlosti polarizace $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ nabývá ΔE_p hodnot 108 mV po elektrochemické předúpravě v NaOH, 97 mV po elektrochemické předúpravě v kyselině sírové a 115 mV po elektrochemické předúpravě v PBS (zde je mírně vyšší i proudová odezva I_{pa} 17 μA).

Nejlepšího přenosu elektronů u testovaných elektrod dosahují elektrody předupravené plazmatickou oxidací při různých podmínkách. Rozdíly mezi těmito elektrodami byly jen velmi malé z hlediska proudové odezvy a přenosu elektronů na elektrodě. Při rychlosti polarizace $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ se rozdíl potenciálů ΔE_p pohyboval kolem hodnoty 85 mV a velikost odezvy I_{pa} byla

19 μA . Tyto elektrody mají oproti geometrické ploše (7 mm²) asi dvojnásobnou aktivní plochu elektrody (více než 14 mm²) odpovídající rychlosti polarizace 5 mV.s⁻¹.

Na vybraných elektrodách bylo nakonec provedeno stanovení kyseliny askorbové a dopaminu metodou lineární voltametrie, a to nejdříve z jednosložkového roztoku, a nakonec i z jejich směsi. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u elektrody předupravené v plazmatu. Na voltamogramech byly dobře znatelné píky a v případě současného stanovení kyseliny askorbové a dopaminu byly na voltamogramu rozeznatelné jednotlivé píky pro oba analyty. To se u žádné další studované elektrody nepodařilo.

Na základě získaných výsledků bylo ověřeno, že předúprava povrchu tištěných elektrod má vliv na elektrochemické vlastnosti elektrod. Ze studovaných technik předúpravy se jako nejvhodnější ukázaly plazmatická oxidace a elektrochemická předúprava. Další studium této problematiky by mohlo zahrnovat stanovení dalších zajímavých a významných látek na předupravených elektrodách a také porovnání s dostupnými komerčními elektrodami.

7. Literatura

- [1] HUBÁLEK, Jaromír, René KIZEK a Jana DRBOHLAVOVÁ. Chemosenzory a biosenzory. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012.
- [2] WANG, Joseph. Analytical electrochemistry. 3rd ed. Hoboken, N.J.: Wiley-VCH, c2006. ISBN 978-0-471-67879-3.
- [3] SKLÁDAL, Petr. Biosensory. Brno: Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, 2002.
- [4] BAREK, Jiří, František OPEKAR a Karel ŠTULÍK. Elektroanalytická chemie. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-1146-5.
- [5] HUBÁLEK, Jaromír a Martin ADÁMEK. Mikrosenzory a mikromechanické systémy. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012.
- [6] MAJZLÍKOVÁ, Petra, Jan PRÁŠEK, Marek ELIÁŠ, Ondřej JAŠEK, Jan PEKÁREK, Jaromír HUBÁLEK a Lenka ZAJÍČKOVÁ. Comparison of different modifications of screen-printed working electrodes of electrochemical sensors using carbon nanotubes and plasma treatment. *Physica status solidi (a)*. 2014, 211(12), 2756-2764. DOI: 10.1002/pssa.201431438. ISSN 18626300.
- [7] SZENDIUCH, Ivan. Základy technologie mikroelektronických obvodů a systémů. Brno: VUTIUUM, 2006. ISBN 80-214-3292-6.
- [8] VYCHODILOVÁ, Zdenka. Vývoj elektrochemické metody pro analýzu PCR amplikonů vybraných genomových sekvencí. Brno: Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, 2011
- [9] *Cyklická voltametrie*. Dostupné z URL: <http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka_voltametrie.pdf> [Cit: 2015-12-20]
- [10] YANG, Ting-Hao, Chi-Lung HUNG, Jyh-Harn KE a Jyh-Myng ZEN. An electrochemically preanodized screen-printed carbon electrode for achieving direct electron transfer to glucose oxidase. *Electrochemistry Communications*. 2008, 10(7), 1094-1097. DOI: 10.1016/j.elecom.2008.05.020. ISSN 13882481.
- [11] WEI, Hang, Jian-Jun SUN, Yu XIE, Cong-Gui LIN, Yan-Min WANG, Wen-Hui YIN a Guo-Nan CHEN. Enhanced electrochemical performance at screen-printed carbon electrodes by a new pretreating procedure. *Analytica Chimica Acta*. 2007, 588(2), 297-303. DOI: 10.1016/j.aca.2007.02.006. ISSN 00032670.

- [12] SU, Wan-Yu, Sheng-Ming WANG a Shu-Hua CHENG. Electrochemically pretreated screen-printed carbon electrodes for the simultaneous determination of aminophenol isomers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2011, 651(2), 166-172. DOI: 10.1016/j.jelechem.2010.11.028. ISSN 15726657.
- [13] DOCK, Eva a Tautgirdas RUZGAS. Screen-Printed Carbon Electrodes Modified with Cellobiose Dehydrogenase: Amplification Factor for Catechol vs. Reversibility of Ferricyanide. *Electroanalysis*. 2003, 15(5-6), 492-498. DOI: 10.1002/elan.200390059. ISSN 1040-0397.
- [14] WANG, Shih Chang, Ku Shang CHANG a Chiun Jye YUAN. Enhancement of electrochemical properties of screen-printed carbon electrodes by oxygen plasma treatment. *Electrochimica Acta*. 2009, 54(21), 4937-4943. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.04.006. ISSN 00134686.
- [15] GHAMOUSS, Fouad, Pierre Yves TESSIER, Mohammed Abdou DJOUADI, Marie Paule BESLAND a Mohammed BOUJTITA. Examination of the electrochemical reactivity of screen printed carbon electrode treated by radio-frequency argon plasma. *Electrochemistry Communications*. 2007, 9(7), 1798-1804. DOI: 10.1016/j.elecom.2007.04.009. ISSN 13882481.
- [16] GHAMOUSS, Fouad, Erwann LUAIS, Christine THOBIE-GAUTIER, Pierre Yves TESSIER a Mohammed BOUJTITA. Argon plasma treatment to enhance the electrochemical reactivity of screen-printed carbon surfaces. *Electrochimica Acta*. 2009, 54(11), 3026-3032. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.12.011. ISSN 00134686.
- [17] YANG, Chih-Chio, Annamalai Senthil KUMAR a Jyh-Myng ZEN. Precise blood lead analysis using a combined internal standard and standard addition approach with disposable screen-printed electrodes. *Analytical Biochemistry*. 2005, 338(2), 278-283. DOI: 10.1016/j.ab.2004.12.015. ISSN 00032697.
- [18] KU, Shuhao, Selvakumar PALANISAMY a Shen-Ming CHEN. Highly selective dopamine electrochemical sensor based on electrochemically pretreated graphite and nafion composite modified screen printed carbon electrode. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2013, 411, 182-186. DOI: 10.1016/j.jcis.2013.08.029. ISSN 00219797.
- [19] OSBOME, Murray D., Brian J. SEDDON, Robert A.W. DRYFE, Grégoire LAGGER, Uwe LOYALL, Helwig SCHÄFER a Hubert H. GIRAULT. Excimer laser-induced electrochemical activity in carbon ink films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1996, 417(1-2), 5-15. DOI: 10.1016/S0022-0728(96)04781-X. ISSN 15726657.

- [20] PRASAD, Kariate Sudhakara, Govindan MUTHURAMAN a Jyh-Myng ZEN. The role of oxygen functionalities and edge plane sites on screen-printed carbon electrodes for simultaneous determination of dopamine, uric acid and ascorbic acid. *Electrochemistry Communications*. 2008, 10(4), 559-563. DOI: 10.1016/j.elecom.2008.01.033. ISSN 13882481.
- [21] PRASAD, Kariate Sudhakara, Jyh-Cheng CHEN, Chyung AY a Jyh-Myng ZEN. Mediatorless catalytic oxidation of NADH at a disposable electrochemical sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2007, 123(2), 715-719. DOI: 10.1016/j.snb.2006.10.012. ISSN 09254005.
- [22] LI, Xiaoqing, Hongli ZHAO, Libo SHI, Xiang ZHU, Minbo LAN, Qian ZHANG a Z. HUGH FAN. Electrochemical sensing of nicotine using screen-printed carbon electrodes modified with nitrogen-doped graphene sheets. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2017, 784, 77-84. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.12.009. ISSN 15726657.
- [23] LOPES, Frederico, João G. PACHECO, Patrícia REBELO a Cristina DELERUE-MATOS. Molecularly imprinted electrochemical sensor prepared on a screen printed carbon electrode for naloxone detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017, 243, 745-752. DOI: 10.1016/j.snb.2016.12.031. ISSN 09254005.
- [24] KOPOREC, Lukáš. Vliv plazmatické oxidace uhlíkové pracovní elektrody na její elektrochemickou odezvu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Diplomová práce. 2016.