



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ**
ÚSTAV BIOMEDICÍNSKÉHO INŽENÝRSTVÍ

**FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF BIOMEDICAL ENGINEERING**

OPAKOVATELNOST ELEKTROCHEMICKÉ DETEKCE VYBRANÝCH LÁTEK NA UHLÍKOVÉ TIŠTĚNÉ ELEKTRODĚ

**THE REPEATABILITY OF ELECTROCHEMICAL DETECTION OF SELECTED SUBSTANCES
ON THE SCREEN-PRINTED CARBON ELECTRODE.**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

VERONIKA ŠŤASTNÁ

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

ING. PETRA BUŠINOVÁ

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav biomedicínského inženýrství

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Biomedicínská technika a bioinformatika

Studentka: Veronika Šťastná
Ročník: 3

ID: 125079
Akademický rok: 2012/2013

NÁZEV TÉMATU:

Opakovatelnost elektrochemické detekce vybraných látek na uhlíkové tištěné elektrodě

POKyny PRO VYPRACOVÁNÍ:

1) Prostudujte problematiku tlustovrstvých elektrochemických senzorů a proveďte literární rešerši na možné aplikace těchto senzorů s uhlíkovou pracovní elektrodou. 2) Na základě literární rešerše zvolte několik vhodných látek a ověřte možnosti jejich elektrochemické detekce na uhlíkové tištěné pracovní elektrodě. 3) Prostudujte možnosti statistického hodnocení experimentálních výsledků a poznatky využijte při zpracování naměřených dat. 4) Na základě získaných výsledků diskutujte opakovatelnost elektrochemické detekce na studovaných tištěných elektrodách.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

- [1] BAREK, Jiří, František OPEKAR a Karel ŠTULÍK. Elektroanalytická chemie. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2005, 188 s. ISBN 80-246-1146-5
[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: 11.2.2013

Termín odevzdání: 31.5.2013

Vedoucí práce: Ing. Petra Bušinová

Konzultanti bakalářské práce: doc. Ing. Jana Kolářová, Ph.D.

prof. Ing. Ivo Provazník, Ph.D.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské 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

Táto bakalárska práca sa zaoberá štúdiom opakovateľnosti detekcie vybraných látok na hrubovrstvých trojelektrodových elektrochemických planárnych systémov (senzorov) vyrobených pomocou sieťotlače. V literárnej rešerši sa popisuje využitie týchto elektrodových systémov, ich zloženie, výroba a niekoľko elektroanalytických metód. V praktickej časti je popísaný postup merania a uvedené výsledky, vrátane grafov. Výsledky s nameranými dátami sú na záver štatisticky vyhodnotené a slovné okomentované.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Uhlíková pracovná elektróda, hrubá vrstva, voltametria, opakovateľnosť merania, senzor.

ABSTRACT

This Bachelor thesis studies the repeatability of electrochemical analysis of selected species using screen-printed thick-film three-electrode electrochemical planar systems (sensors). There are described the practical applications of these electrochemical systems, their composition, fabrication and several electroanalytical methods in the literature review. In the practical part, the measurement process and results including graphs are described. Results and measured data are statistically evaluated and discussed in the end of this thesis.

KEYWORDS

Carbon working electrode, thick-film, voltammetry, repeatability of the measurements, sensor.

ŠŤASTNÁ, V. *Opakovatelnost elektrochemické detekce vybraných látek na uhlíkové tištěné elektrodě*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 49 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Petra Bušínová.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že bakalársku prácu na tému „Opakovateľnosť elektrochemickej detekcie vybraných látok na uhlíkové tištěné elektrody“ som vypracovala samostatne, a že som uviedla všetky použité pramene a literatúru, ktoré sú citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Ako autorka uvedenej bakalárskej práce ďalej prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením tejto práce som neporušila autorské práva tretej osoby a nezasiahla som nedovoleným spôsobom do cudzích autorských osobnostných práv a som si plne vedomá následkov porušenia ustanovenia § 11 a nasledujúceho autorského zákona č. 121/2000 Zb., vrátane možných trestne právnych dôsledkov vyplývajúcich z ustanovenia § 152 trestného zákona č. 140/1961 Zb.

V Brne dňa 31. Mája 2013

.....
Podpis autora

POĎAKOVANIE

Rada by som poďakovala vedúcej svojej bakalárskej práce Ing. Petre Bušinovej za odbornú pomoc, cenné rady a vedomosti, ktoré mi poskytla na konzultáciách a za trpezlivosť, ktorú mi poskytla pri spracovaní mojej bakalárskej práce.

V Brne dňa 31. Mája 2013

.....

Podpis autora

Obsah

1	Úvod	7
2	Teoretická časť	8
2.1	Úvod do elektroanalytických metód	8
2.1.1	Druhy elektród	9
2.2	Rozdelenie elektroanalytických metód	13
2.2.1	Rovnovážna potenciometria	13
2.2.2	Voltametrické metódy	16
2.2.3	Randles - Ševčíková rovnica.....	20
3	Vrstvové technológie.....	21
3.1	Hrubá vrstva	22
3.2	Sieťotlač.....	25
4	Neistota a opakovateľnosť merania	28
4.1	Aritmetický priemer.....	28
4.2	Smerodajná odchýlka.....	28
4.3	Variačný koeficient.....	29
4.4	Interval spoľahlivosti	29
4.5	Percentuálna chyba	30
5	Aplikácia tlačných elektrochemických senzorov s uhlíkovou pracovnou elektródou	31
6	Experimentálna časť	35
6.1	Planárny trojelektrodový systém	35
6.2	Roztoky	35
6.3	Elektroanalytické meranie.....	35
6.4	Cyklická voltametria ferro/ferrikyanidu draselného	36
6.5	Cyklická voltametria kyseliny askorbovej	36
7	Výsledky a diskusia.....	37
7.1	Detekcia ferro/ferrikyanidu draselného.....	37
7.2	Detekcia kyseliny askorbovej.....	42
8	Záver	44
9	Použitá literatúra	45

1 Úvod

V dnešnej dobe sa na rôzne účely v laboratóriách používajú rôznorodé senzory. Medzi moderné senzory môžeme zahrnúť aj hrubovrstvé elektrochemické senzory, ktorých využitie sa uplatní pri určitých chemických rozboroch tzv. chemickej analýze.

Bežným cieľom chemických analýz je určovanie zloženia látok a stanovenie ich množstva obsiahnutého v skúmanom objekte. S nástupom nových výrobných technológií a materiálov došlo až k výrobe relatívne lacných a malých sensorov a to za pomoci použitia už spomínaných hrubovrstvých technológií. Takýto chemický senzor je vlastne prevodník, slúžiaci na získanie informácií o svojom chemickom okolí a následne na to dané chemické vlastnosti meraného objektu prevedie na signál určený k meraniu a neskoršej interpretácii.

Metódy založené na elektroanalytických princípoch využívajú práve takéto planárne senzory a tým pádom získavajú výhodu predovšetkým v dostatočnej citlivosti a selektivite spojené s ich jednorazovým použitím. Cieľom tejto práce bolo overiť opakovateľnosť merania na hrubovrstvých elektródach. Ďalej sa tato práca zaoberá spracovaním získaných výsledkov a ich následným štatistickým vyhodnoteniam, z hľadiska hodnotenia spoľahlivosti merania, určenia chýb merania a k určeniu intervalu spoľahlivosti.

2 Teoretická časť

2.1 Úvod do elektroanalytických metód

Elektroanalytické metódy je možné rozdeliť do dvoch väčších skupín. Prvou skupinou sú metódy založené na elektrochémii roztokov elektrolytov, ktoré využívajú pohyb nabitých častíc v elektrickom poli a to na stanovenie ich koncentrácie alebo pre ich separáciu, poprípade pre vysokofrekvenčné meranie impedancie roztokov. Skupina týchto metód je významná pri konštrukcii detektorov pre prietokové meranie a separáciu kvapalinovou chromatografiou, no nemajú uplatnenie pri bežných analýzach. Druhá skupina, ktorá je ďaleko obsiahlejšia, využíva elektrochemické reakcie, ktorých základom je polarizačná krivka. Je možné merať rovnovážne napätie elektrochemického článku, ktorým prechádza prúd a tým pádom môžeme pracovať v stacionárnom alebo nestacionárnom stave. Ďalej je možné kontrolovať potenciál pracovnej elektródy a merať prúd alebo naopak kontrolovať prúd a merať elektródový potenciál. Elektroanalytických metód je veľký počet a to ako aj v oblasti metód priameho merania tak aj titračných metód. V súčasnosti sa využívajú metódy rovnovážnej potenciometrie pretože sú jednoduché a veľmi dobre teoreticky definovateľné a umožňujú spoľahlivé analytické stanovenie. V skupine voltametrických metód prevládajú v praxi nestacionárne metódy, pretože umožňujú stanoviť výsledok s väčšou citlivosťou a selektivitou. Rozdelenie elektrochemických metód a ich zhrnutie vid' Tabuľka 1 9.

Tabuľka 1 Klasifikácia významných elektroanalytických metód 9

METÓDY ZALOŽENÉ NA ELEKTROCHEMICKEJ REAKCII
Stacionárne Metódy:
<i>Voltametria za konštantného potenciálu</i>
<i>Ampérometrické titrácie :</i>
1. ampérometrická titrácia
2. biampérometrická titrácia
3. potenciometrická titrácia za konštantného prúdu
<i>Metódy založené na hmotnosti bilancie elektrochemickej reakcie:</i>
1. elektrogravimetria
2. coulometria za konštantného potenciálu
3. polarografická coulometria
4. coulometria za konštantného prúdu
Nestacionárne metódy:
<i>Chronopotenciometria</i>
<i>Chronoampérometria (polarografia)</i>
<i>Polarografia a voltametria zo striedavou zložkou napätia</i>
<i>Voltametria s lineárne sa meniacim napätím</i>
METÓDY ZALOŽENÉ NA ELEKTRICKÝCH VLASTNOSTIACH ROZTOKU
<i>Nízko-frekvenčná konduktometria</i>
<i>Konduktometrická titrácia</i>
<i>Vysokofrekvenčné meranie impedancie</i>

Súčasný vývoj elektroanalytických metód sa týka predovšetkým pracovných elektród. Jedná sa o mikroelektródy, ktorých podstatou je rozšírenie aplikačných možností a to fyzikálnou, chemickou alebo biochemickou modifikáciou povrchu danej elektródy.

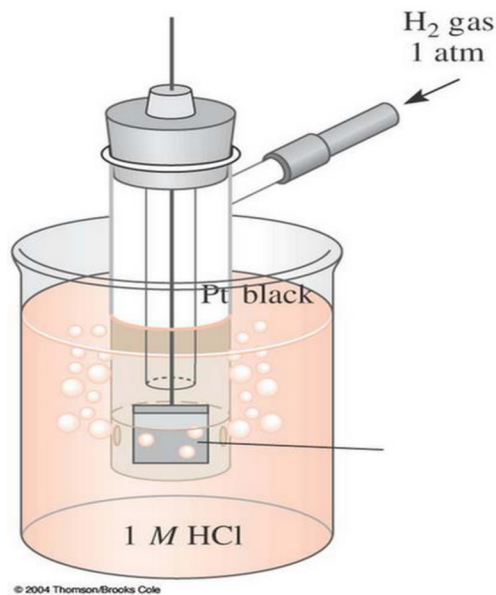
2.1.1 Druhy elektród

Elektróda je heterogénny elektrochemický systém skladajúci sa aspoň z dvoch fáz, z ktorej jednu tvorí vodič prvej triedy a druhú vodič druhej triedy. Je to sústava tvorená vodivými vzájomne sa dotýkajúcimi pevnými, plynými alebo kvapalnými fázami. Na fázovom rozhraní a vo vnútri fáze môžu prebiehať chemické reakcie. Tým pádom systém realizovaný radou vzájomne sa dotýkajúcich elektricky vodivých fáz, z ktorých vonkajšia je kov a vnútorná je roztok analyzovanej látky je možné označiť ako elektróda. Základné rozdelenie elektród sa stanovuje podľa materiálu elektródy a druhu roztoku, do ktorého je elektróda ponorená [2].

Rozdelenie elektród:

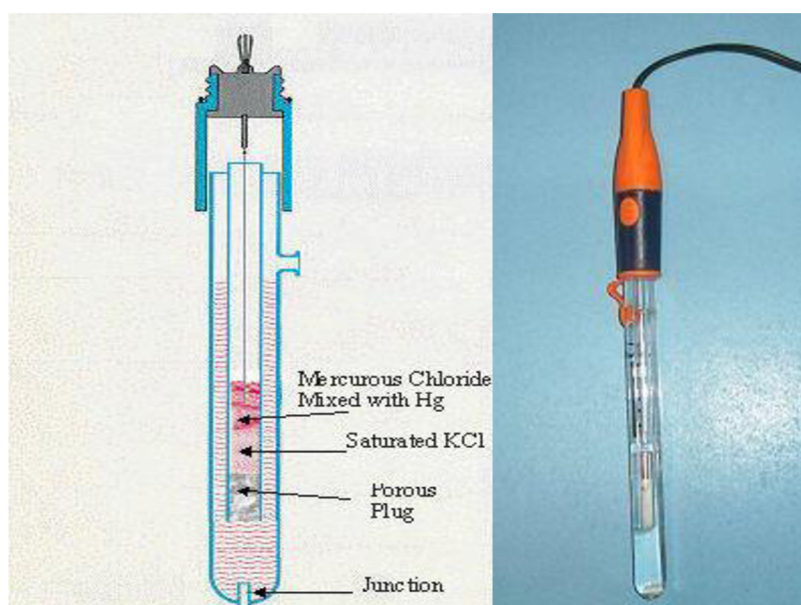
- a) Elektródy prvého druhu [2]:
 - kationové
 - aniónové
 - amalgámové
- b) Elektródy druhého druhu
- c) Elektródy oxidačné - redukčné
- d) Elektródy iónovo - selektívne

Elektródy prvého druhu sú tvorené prvkom, ktorý je v kontakte s roztokom svojich iónov. Pre kovové elektródy sa uvádza príklad Ag^+/Ag alebo Cu^{2+}/Cu . Taktiež sa môžeme stretnúť i s plynovými elektródami a to sú H^+/H_2 (viď Obr. 1) alebo $\text{Cl}^-/\text{Cl}_2/\text{Pt}$. Vodíková elektróda má platinový pliešok pokrytý platinovou černí a je sýtená plynným vodíkom pod určitým relatívnym tlakom. Na platinovej černi dôjde k rovnováhe medzi molekulami a atómami vodíku. U kovových aj plynových elektródach je možné pozorovať či je ión kladný alebo záporný a podľa toho sú elektródy rozdelené na kationové a aniónové [2], [3].

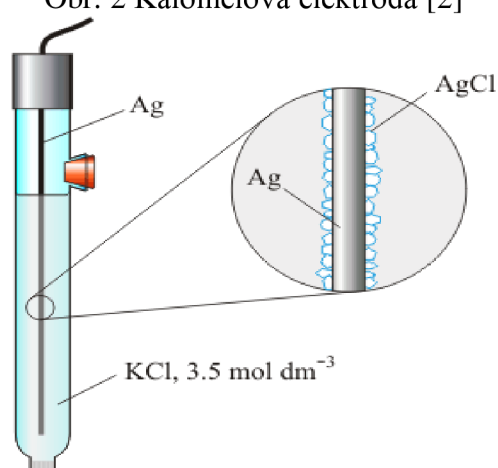


Obr. 1 Vodíková elektróda [2]

Elektrody druhého druhu tzv. referenčné elektródy sú v dvojfázovom rozhraní. Medzi kovom elektródy a roztokom je málo rozpustná soľ, tvorená kationom kovu a aniónom v roztoku. Ako príklad sa najčastejšie udáva elektróda kalomelová $\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$, vid' Obr. 2. Jedná sa o elektródu tvorenú ortuťou a málo rozpustným kalomelom (Hg_2Cl_2) ponorená v roztoku chloridu draselného. Pre svoj stály potenciál sa používa pri potenciometrických meraniach ako referenčná elektróda (uprednostňovaná pred vodíkovou). Ďalším príkladom je elektróda argentchloridová, vid' Obr. 3. Je to strieborná elektróda potiahnutá vrstvou AgCl a ponorená do roztoku Cl^- iónov (napr. KCl). Väčšinou sú tieto elektródy aniónové a označenie referenčné dostali podľa toho, že slúžia na porovnávanie pretože majú dobre definovaný potenciál [2], [3].



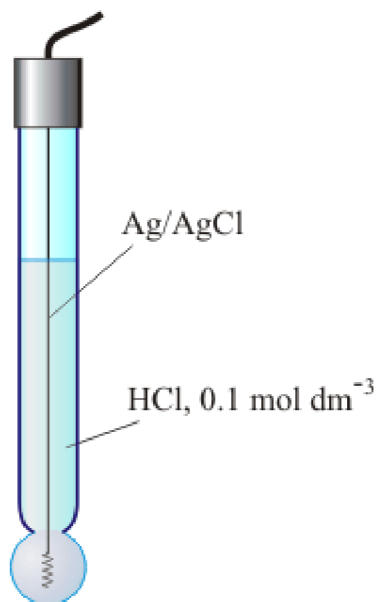
Obr. 2 Kalomelová elektróda [2]



Obr. 3 Argentchloridová elektróda [2]

Elektródy oxidačné- redukčné sú elektródy, u ktorých je oxidovaná a redukovaná forma elektródovo aktívnych častíc v roztoku. Kovová elektróda len sprostredkuje prenos elektrónov. Najčastejšie používaný materiál na elektródach je platina. Príkladom je Fe^{2+} , Fe^{3+}/Pt . Oxidovaná forma má tendenciu prijímať na tejto elektróde elektróny a redukuje sa. Redukovaná forma odovzdáva elektróny a oxiduje sa. Ďalším príkladom sa v literatúre uvádza aj to, že v danom type elektród môže byť aj organický redoxný systém, a tým je napríklad chinín alebo hydrochinín [2], [3].

Iónovo – selektívne elektródy sú tzv. membránové elektródy. Obsahujú membránu priepustnú len pre určitý druh iónov. Membránou oddelíme dva roztoky s rôznou koncentráciou daných iónov, dôjde k difúzií a k vyrovnaniu koncentrácií. Avšak daný jav sa nedeje u odpovedajúcich aniónov, pretože membrána je pre ne proste nepriepustná. V koncentrovanejších roztokoch je prebytok záporných nábojov a v zriedených prebývajú kladné náboje. Dochádza tak k rozdielu potenciálov. Ako príklad sa uvádza sklenená elektróda. Jedná sa o tenkú banku zo špeciálneho sodno - vápenatého skla, naplnená roztokom kyseliny chlorovodíkovej, do ktorej zasahuje argentchloridová elektróda, ktorú môžeme vidieť na Obr. 4. Odpor elektródy určuje tým pádom zloženie skla a hrúbka membrány. Medzi elektródou a roztokom sa ustanoví rovnováha charakterizovaná elektródovým potenciálom [2], [3].



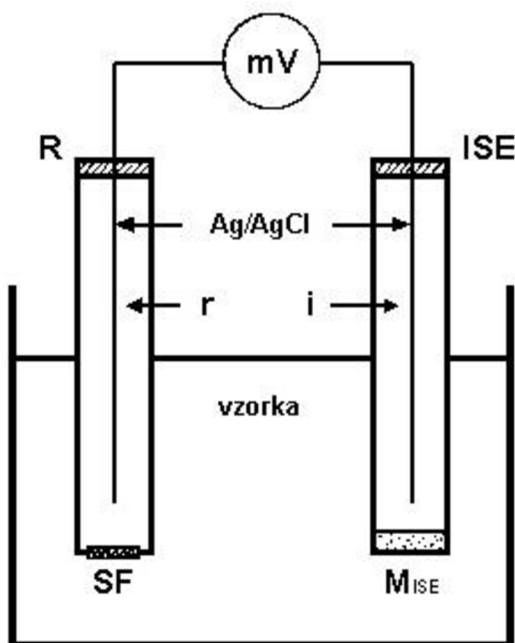
Obr. 4 Sklenená elektróda [2]

2.2 Rozdelenie elektroanalytických metód

Neprehliadnuteľnou súčasťou chemickej analýzy je inštrumentálna analýza. Jej princíp spočíva v sledovaní a následnom vyhodnotení analytického signálu, ktoré poskytujú zložky analyzovaného vzorku. Medzi spomínané inštrumentálne analýzy patria metódy optické, separačné a elektrochemické 9.

2.2.1 Rovnovážna potenciometria

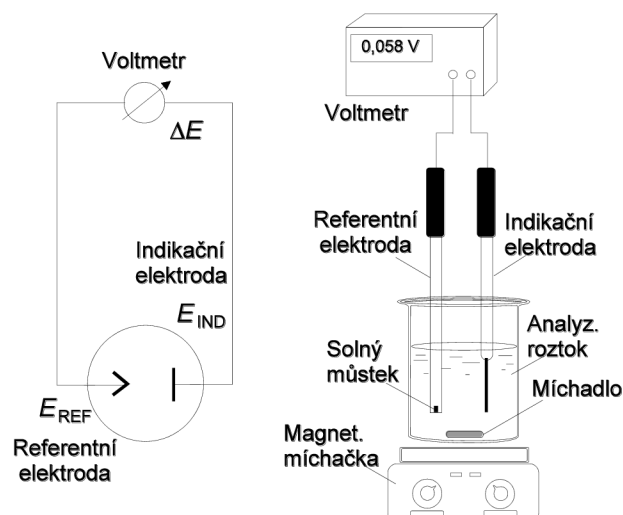
Jedná sa o analytickú metódu, ktorej princíp je veľmi jednoduchý a pri ktorej sa vzorka stanovuje zo zmeraného rovnovážneho napätia elektrochemického článku, ktorý je tvorený indikačnou elektródou (iónovo-selektívna elektróda) ponorenou do analyzovaného roztoku a referenčnou elektródou spojenou s daným roztokom soľným mostíkom, vid' Obr. 5. Meranie sa uskutočňuje za podmienok kedy elektrochemickým článkom neprechádza elektrický prúd. V praxi využívame dva druhy potenciometrie a to je priama potenciometria a potenciometrická titrácia 9.



Obr. 5 Schéma zapojenia pre potenciometrické meranie [6]

Priama potenciometria

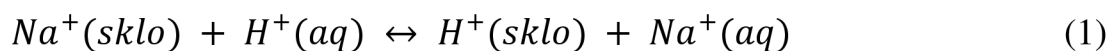
Je to elektrochemická metóda, pri ktorej je možné merať ióny, pre ktoré sú k dispozícii príslušné indikačné elektródy. Postup je časovo nenáročný, vyžaduje sa porovnanie napätia meraného článku v testovanej vzorke s napätím toho istého článku, ktorý je však ponorený do štandardného roztoku [4].



Obr. 6 Schéma a príklad realizácie základného usporiadania elektrochemickej cely pre potenciometrické merania 9

Pri priamej potenciometrii sa používajú prevažne iónovo-selektívne elektródy. K nim sa doplní porovnávacia elektróda a tak z nameraného napätia článku určíme obsah stanovenej zložky. Meranie sa robí v roztoku o neznámej koncentrácii stanovenej zložky a v ďalších roztokoch o známej koncentrácii stanovenej zložky, pričom návrh potenciometrickej cely môžeme vidieť na Obr. 6. Pomocou týchto všetkých roztokov môžeme zostaviť kalibračnú krivku, podľa ktorej sa hľadá koncentrácia v neznámom vzorku. Priamu potenciometriu môžeme teda prakticky použiť napríklad na meranie pH (sklenená elektróda) alebo meranie koncentrácie iónov iónovo-selektívnymi elektródami.

Pre meranie pH sa tým pádom používa jedna z najstarších ISE a tou je sklenená elektróda. Pre toto meranie je potreba vytvoriť na povrchu sklenenej elektródy hydratačnú vrstvu. Vytvorí sa namáčaním v kyslom roztoku, a dôjde tak k nahradeniu sodných iónov zo skla za vodíkové ióny z roztoku. Chemicky môžeme tento dej zapísať nasledujúcou rovnicou (1), ktorá prebieha v oboch smeroch 9.



Tieto vodíkové ióny sa môžu zúčastniť pri meraní pH rovnovážnej výmennej reakcie s vodíkovými iónmi v analyzovanom roztoku v dôsledku čoho nám vznikne membránový potenciál, ktorý môžeme vyjadriť nasledujúcou chemickou rovnicou (2):

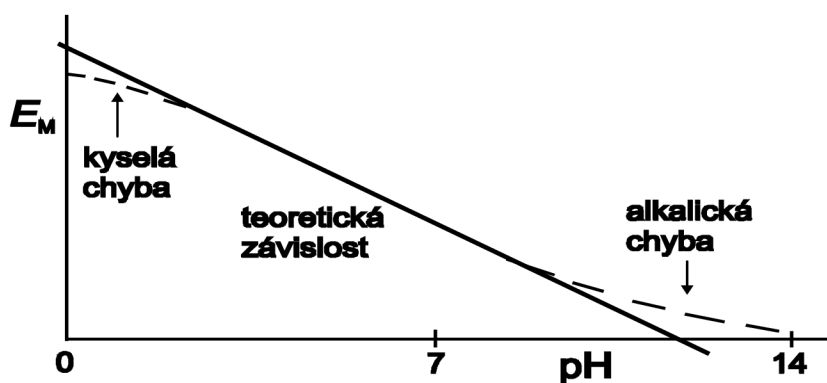


Tým je možné získať nasledujúci vzťah (3) medzi membránovým potenciálom a pH.

$$E_M = K + E_{ASYM} + 0,059 \log a (H^+) = K^* - 0,059 pH \quad (3)$$

Kde (H^+) je aktivita vodíkového iónu podľa definície $pH = - \log a(H^+)$, E_{ASYM} je asymetrický potenciál, ktorý vznikne v dôsledku toho, že vonkajšia a vnútorná strana membrány nie sú úplne rovnaké a hodnota tohto potenciálu sa pri kalibrácii sklenenej elektródy vykompenzuje [9].

Závislosť potenciálu použitej sklenenej elektródy na pH je lineárna so smernicou 0,059 V na jednotku pH. Meranie aktivity iónov H^+ , resp. meranie pH je v silne alkalických roztokoch zaťažené alkalickou (sodnou) chybou a v silne kyslých roztokoch zaťažené kyslou chybou. Hodnoty pH pre dané chyby sú teda $pH < 1$ a $pH > 11$ a vďaka nim môžeme pozorovať odklon od lineárnosti. Bavíme sa teda o týchto dvoch prípadoch. Pokiaľ je $pH > 11$ jedná sa už o spomínanú alkalickú chybu našej sklenenej elektródy. Táto chyba sa môže vyskytnúť vďaka mnohonásobne vyššej koncentrácii iónov alkalických kovov v roztoku oproti vodíkovým iónom, takže v hydratačnej vrstve prebehne namiesto chemickej reakcie (2) zároveň aj chemická reakcia (1) a to sprava doľava. Druhý typ odklonu od lineárnosti nastáva pri $pH < 1$. V tomto prípade budeme hovoriť o kyslej chybe elektródy, ktorej vznik nie je tak jasný a súvisí so zmenou obsahu vody v hydratačnej vrstve. Oba typy chýb sú prehľadne znázornené na Obr. 7. Zároveň na ňom môžeme vidieť že rast pH znamená pokles aktivity H^+ iónov, čo naznačuje že potenciál s rastom pH klesá [5], [7].



Obr. 7 Závislosť potenciálu sklenenej elektródy a pH [7]

Nameraný potenciál je však dosť zložité určiť a preto sa meranie pH založilo na praktickej definícii pH, ktorá je popísaná rovnicou (4):

$$pH(x) = pH(st) - \frac{E_M(x) - E_M(st)}{0,059} \quad (4)$$

Pri meraní teda nezisťujeme aktivitu H^+ iónov ale porovnáваме membránový potenciál danej elektródy nameraný v analyzovanom roztoku (x) a v štandardnom roztoku (st) ktorým bola pridelená určitá hodnota pH ako môžeme vidieť v rovnici (5) a (6). Platí teda že:

$$E_M(x) = K^* - 0,059 \text{ pH}(x) \quad (5)$$

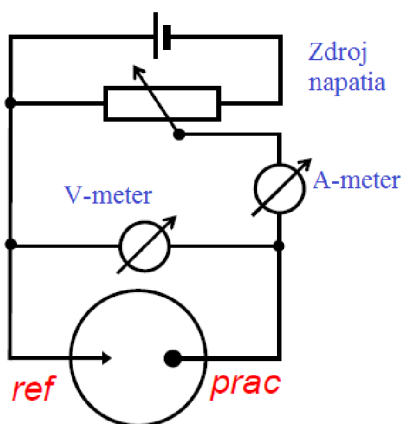
$$E_M(st) = K^* - 0,059 \text{ pH}(st) \quad (6)$$

Pričom pri kalibrácii na určenie hodnoty pH (x) porovnávaním príslušných potenciálov $E_M(x)$ a $E_M(st)$ nám slúžia upravené voltmetre tzv. pH – metre [7].

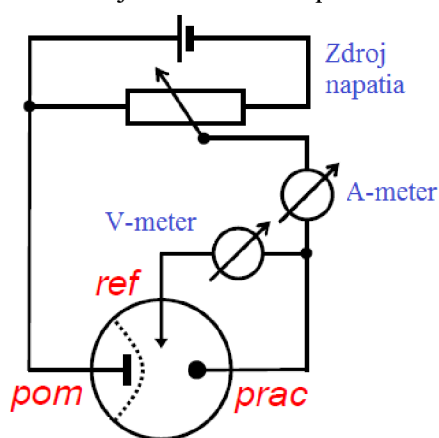
2.2.2 Voltametrické metódy

Patria medzi najpoužívanejšim technikám v elektrochémií. A podobne ako polarografia (staršia metóda) je voltametria založená na meraní polarizačnej krivky. Pri tomto druhu metód sledujeme závislosť prúdu prechádzajúceho pracovnou elektródou ponorenou v analyzovanom roztoku na potenciáli, ktorý sa na elektródu vkladá z vonkajšieho zdroja. Touto závislosťou je polarizačná krivka a analytickým signálom je veľkosť prúdu prechádzajúceho v prítomnosti analytu pri správnom potenciáli elektródou. Medzi základné využitie voltametrických metód patrí stanovenie anorganických a organických látok, ktoré je možné oxidovať alebo redukovať [9].

Meranie môže byť uskutočnené dvojelektrodovým zapojením alebo v trojelektrodovom zapojení. Dvojelektrodový systém obsahuje dve elektródy, pracovnú a referenčnú. Napätie medzi týmito elektródami je merané voltmetrom a prúd je meraný ampérmetrom (viď Obr. 8). Pri zmene napätia dochádza k zmene potenciálu pracovnej elektródy ale potenciál referenčnej elektródy sa nemení. Nevýhodou tohto systému je, že nejde presne určiť potenciál pracovnej elektródy, dochádza u neho k úbytku napätia spôsobeného odporom roztoku. Častejšie sa preto používa trojelektrodové zapojenie (viď Obr. 9). Jedná sa o zapojenie v elektrochemickej cele s elektrolytom, pracovnou, pomocnou a referenčnou elektródou. Referenčná elektróda udržuje konštantný potenciál, pretože je zapojená tak aby ňou neprechádzal elektrický prúd. Počas merania sa lineárne mení elektrický potenciál pracovnej elektródy voči referenčnej elektróde a zaznamenávaný je prúd pretekajúci medzi pomocnou a pracovnou elektródou. Preto je možné u voltametrických metód pozorovať polarizáciu elektród v oboch smeroch a tým dochádza v roztoku k oxidačno redukčným dejom [8] - [9].



Obr. 8 Dvojelektrodové usporiadanie [9]

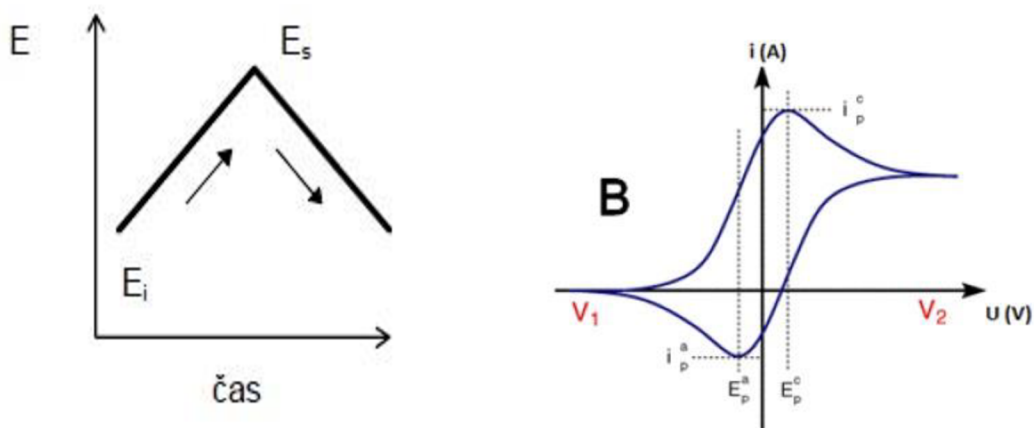


Obr. 9 Trojelektrodové usporiadanie [9]

Cyklická voltametria

Cyklická voltametria (CV) je jednou z metód odvodených od polarografie. Ďalej je možné ju zaradiť medzi nestacionárne voltametrické metódy. Metóda CV je prvá použitá pri štúdiu nového elektrochemického systému. Kontroluje sa priebeh napätia a meria sa závislosť prúdu na napätí. Priebeh potenciálu v čase má tvar trojuholníka, ktorý môžeme sledovať na Obr. 10 A. Počiatočná hodnota je E_i , nasleduje priamy beh až do zlomového bodu E_s a spätný beh. Najdôležitejším parametrom je rýchlosť zmeny potenciálu tzv. polarizačná rýchlosť (scan rate) [11], [12].

Polarizačná rýchlosť nám udáva zmenu napätia za jednotku času. Na veľkosti polarizačnej rýchlosti je závislá veľkosť meraného prúdu, ktorý nelineárne narastá so zvyšovaním skenovacej rýchlosti. Výsledkom je voltamogram, ktorý nám zobrazuje závislosť katódového a anódového prúdu na priechode napätia, vid' Obr. 10 B [12].



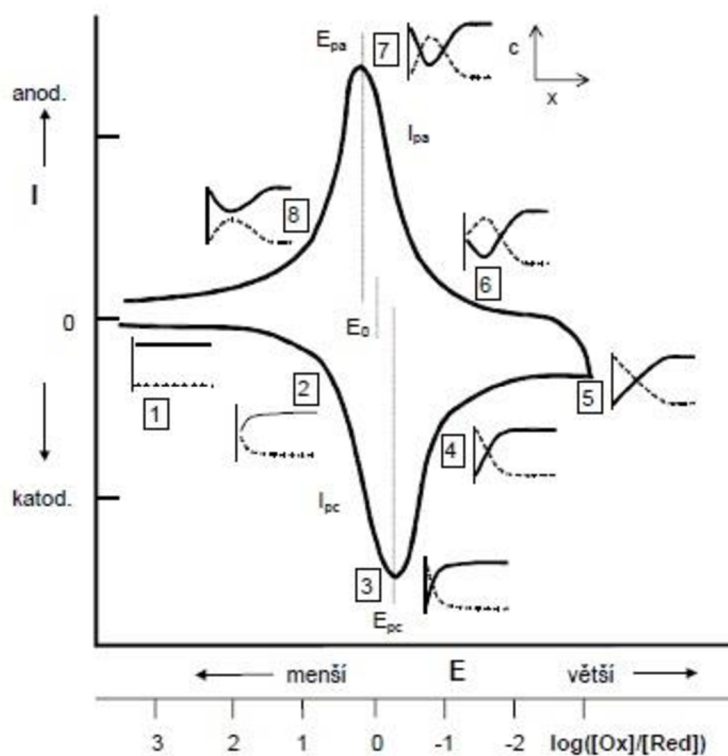
Obr.10 Priebeh potenciálu v čase (A) a prúdová závislosť na potenciálu (B) [12], [14]

Cyklická voltametria (CV) je veľmi často používaná pre štúdium redoxných dejov. Meria sa prechádzajúci prúd obvodom pracovnej elektródy a pomocnej elektródy v závislosti na zmene napätia. Výsledkom je voltamogram, ktorého príklad môžeme vidieť na Obr. 11. Voltamogram poskytuje informácie o charaktere elektródového procesu a čiastočne aj o zložení roztoku. Je na ňom možné vidieť uzavretú krivku, na ktorej je rozoznateľný katódový a anódový pík, pričom katódový tzv. redukčný znázorňuje zápornú hodnotu prúdu a anódový tzv. oxidačný znázorňuje kladnú hodnotu prúdu. Na spomínanom Obr. 11 je ďalej možno vidieť charakteristiku oboch pikov a tou je výška a hodnota potenciálu. Pre anódový sa používa označenie pre výšku I_{pa} a nachádza sa na hodnote potenciálu E_{pa} a pre katódový sa používa označenie pre výšku I_{pc} a nachádza sa na hodnote potenciálu E_{pc} . [11], [14].

Na základnej voltametrickej krivke je vidieť aj osem koncentračných profilov v blízkosti povrchu elektródy pre oxidovanú (plna čiara) a redukovanú (prerušovaná čiara) formu sledovaného redoxného páru.

Popis jednotlivých úsekov grafu je nasledovný [11]:

- 1) Neprebíha žiadny dej.
- 2) Začína prebiehať redukčný dej, prúd rastie, oxidovaná forma sa spotrebovávajú.
- 3) Prúd I_{pc} na maxime pri charakteristickom potenciáli E_{pc} , oxidovaná forma pred elektródou je spotrebovaná.
- 4) Prúd klesá tzn. že je málo látky k dispozícii pre redukciu.
- 5) Redukčný dej pokračuje no mení sa smer potenciálu.
- 6) Nárast potenciálu pôsobí oxidáciou redukovanej formy nahromadenej pred elektródou, objavuje sa anódový prúd, ktorý postupne narastá.
- 7) Anódový prúd I_{pa} na maxime pri charakteristickom potenciáli E_{pa} .
- 8) Pokles anódového prúdu s vyčerpávaním redukovanej formy, návrat do pôvodného stavu.



Obr. 11 Modelový voltamogram [11]

Z priebehu katódových a anódových kriviek je možné posudzovať reverzibilitu. Je teda samozrejmosťou, že anódový prúd exponenciálne rastie s rastúcim potenciálom, zatiaľ čo katódový prúd exponenciálne rastie s klesajúcim potenciálom. Pre reverzibilnú reakciu platí 9:

- 1) rozdiel potenciálov anódového a katódového píku $E_{pa} - E_{pc} = 0,059/n$
- 2) podiel prúdov anódového a katódového píku $I_{pa} / I_{pc} = 1$
- 3) potenciál píku je nezávislý na rýchlosti zmeny potenciálu dE/dt .

U pomalých procesov (ireverzibilný dej) sa zväčšuje separácia oboch maxim a u rýchlych procesov (reverzibilný dej) je veľkosť katódového a anódového maxima približne rovnaká [12].

Kľúčovým rysom CV je možnosť pri spätnom scanu reoxidovať alebo znovu zredukovať produkt vzniknutý behom popredného scanu. Zo separácie pikov vo voltamograme, z jeho tvaru, pomeru výšok a zo zmien týchto parametrov s rýchlosťou scanu je možné získať mnoho informácií o kinetike preneseného náboja [13].

2.2.3 Randles - Ševčíková rovnica

CV je vhodná pre skúmanie elektródových reakcií. Pokiaľ je meraný systém reverzibilný t.j. cyklický voltamogram obsahuje oba piky a vzdialenosť napätia, na ktorých piky ležia je 59 mV, je možné z takéhoto voltamogramu získať výšky pikov a z vedomostí difúzneho koeficientu látky potom vypočítať elektroaktívnu plochu meranej elektródy. Jedná sa o matematické vyjadrenie reverzibilného prúdu, ktorý popisuje Randles-Ševčíková rovnica (7) pre reverzibilný dej:

$$I_{pa} = I_{pc} = 2,69 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot c \cdot v^{1/2}, \quad (7)$$

kde I_{pa} a I_{pc} je prúd v ampéroch, A je plocha elektródy v cm^2 , n je počet vymenených elektrónov, D je difúzny koeficient v cm^2s^{-1} , c je objemová koncentrácia skúmanej látky v $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ a v je rýchlosť polarizácie v $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Vyššie spomínanú rovnicu (7) je možné previesť na rovnicu (8), ktorou je vyjadrená plocha elektródy A : [13]

$$A = \frac{I_p}{2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot c} \quad (8)$$

3 Vrstvové technológie

Jedná sa o technológie, ktoré sú charakteristické svojou štruktúrou. Táto štruktúra sa vyznačuje hrúbkou vrstvy. Hrúbka vrstvy má veľmi veľký význam pre určité vlastnosti. Základom je postupné nanášanie jednotlivých vrstiev (vodivých, odporových, dielektrických) na povrch nosného izolačného materiálu, určitého rozmeru, ktorý nazývame substrát. Prevažne použitý materiál na substrát je keramická hmota, korund (Al_2O_3), AlN, BeO alebo polymér pre hrubé vrstvy a Si wafer pre tenké vrstvy.

Podľa spôsobu nanášania vrstvy rozlišujeme dve základné vrstvové technológie

- Tenkovrstvé
- Hrubovrstvé

Medzi parametre môžeme zaradiť dve najzákladnejšie vlastnosti vrstiev. Jedná sa o hodnotu vrstvého odporu, ktorý je charakteristický pre vodivé a odporové vrstvy. Vyjadruje hodnotu odporového materiálu, v ktorom je zahrnutá konštantná hrúbka vrstvy. Hodnota je obecné definovaná, vid' rovnicu (9).

$$R = \rho \cdot \frac{l}{s} = \rho \cdot \frac{l}{w \cdot t} = R_v \cdot \frac{1}{w} = R_v \cdot A \quad (9)$$

Kde R je hodnota odporu rezistoru v Ω , ρ je merný odpor s jednotkou Ωm , l je dĺžka odporu v m, s je plocha prierezu odporu v m^2 , w je šírka odporu v m, t je hrúbka vrstvy v m, R_v je vrstvý odpor s jednotkou Ω/\square , A je počet štvorcov (pomer dĺžky rezistoru k šírke).

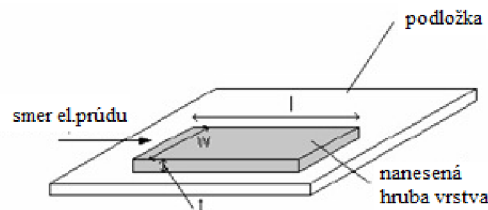
Druhým parametrom je vrstvová kapacita C . Tá je charakteristická pre dielektrické vrstvy. Je definovaná ako merná hodnota vzťahujúca sa ku konštantnej hrúbke dielektrika. Jej definícia je vyjadrená vzťahom (rovnica 10)

$$C = 0,0885 \cdot \varepsilon_d \cdot \frac{a \cdot b}{t_d} = C_0 \cdot a \cdot b = C_0 \cdot S_c \quad (10)$$

Kde ε_d je permitivita dielektrika (bezrozmerná), t_d je hrúbka dielektrika v cm, a, b sú rozmery strán kondenzátoru v cm, C_0 je merná kapacita v jednotkách pFcm^{-2} a S_c je plocha kondenzátoru v cm^2 [15], [16].

3.1 Hrubá vrstva

Pojmom hrubá vrstva sa označuje vrstva, ktorej hrúbka je podstatne väčšia než stredná voľná dráha elektrónu, pričom stredná voľná dráha je dráha, ktorú urazí častica medzi dvoma zrážkami. Typická hrúbka hrubých vrstiev sa udáva v desiatkach μm a na Obr. 12 je vidieť rozmery hrubej vrstvy. Hrubé vrstvy sú nehomogénne zmesi niekoľkých zložiek [17].

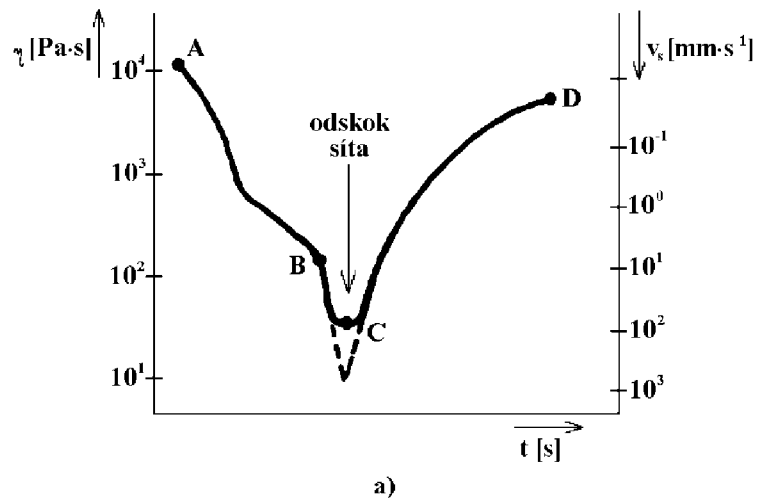


Obr. 12 Rozmery hrubej vrstvy [17]

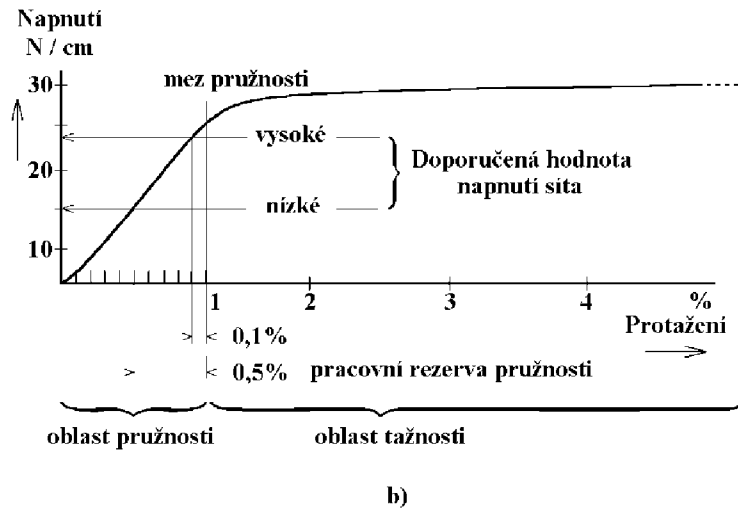
Charakteristickým znakom hrubovrstvej technológie používanej v elektronike je amorfná štruktúra vytvorená nevákuovými depozičnými metódami, a následným výpalom pri teplote $850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Materiály používané v elektronike na vytvorenie pasívnych sietí sú dodávané vo forme pást. Pod pojmom hrubovrstvé pasty si môžeme predstaviť heterogénny termodynamický systém. Je to taký systém, ktorý obsahuje viac zložiek o rôznych chemických a fyzikálnych vlastnostiach. Pasty sa ďalej vyznačujú tixotropnými vlastnosťami, t.j. viskozita sa mení v závislosti na mechanickom tlaku. Daný jav môžeme pozorovať na Obr. 13, na ktorom je zaznačená najnižšia viskozita, ktorá je dosiahnutá v okamžiku odskoku sita (bod C), kedy dochádza k prenosu pasty na substrát. Je viditeľné, že viskozita je v procese sieťotlačie nepriamo úmerná tlaku stierky. To umožňuje pretečenie pasty v okamžiku jej pretlačovania voľnými okami sita. Po odskoku sita sa vytvorí na keramickom substráte požadovaný motív. Sito je umiestnené nad substrátom vo vzdialenosti, ktorú nazývame odskok a pri tlačení sa využíva pružnosť sita, vid' Obr. 14. Pokiaľ by došlo k prekročeniu medze pružnosti, sito by bolo zničené, preto sa kladie veľký dôraz na prácu v oblasti pružnosti sita [15], [17].

Ako už bolo spomenuté, pasty sú materiály na výrobu hrubých vrstiev. Každá pasta má svoje zloženie a podľa viskozity, ktorá nadobúda hodnotu 50 až 80 Pa.s, rozdeľujeme tri základné zložky pást:

- funkčné,
- spojivové,
- tavivové.



Obr. 13 Závislosť viskozity pasty na tlaku [18]



Obr. 14 Pružnosť síta [18]

Funkčné zložky: určujú charakter pasty a sú tvorené časticami drahých kovov u vodivých materiálov a u izolačných materiálov sú tvorené časticami dielektrických a sklovitých frit. U odporových materiálov je zloženie funkčnej zložky závislé na použítom odporovom systéme, ktorého základ tvoria zmesi drahých kovov alebo oxidy (PdAg, Ru₂O). Veľkosť častice musí byť dostatočne malá oproti veľkosti oka síta [16], [18].

Spojivové zložky: obsiahnutím v paste zaisťujú jej viskozitu. Daná zložka je tvorená organickými látkami ako je terpineol, butyldiglykolacetát a iné. Táto zložka sa v priebehu tepelného spracovania odparí a tým pádom sa nepodieľa na konečnej funkčnosti vrstvy [16], [18].

Tavivové zložky: sú to zložky tvorené sklenenými fritami, ktorá ma za úlohu vytvoriť väzby medzi funkčnou zložkou a substrátom. Na výrobu daných zložiek sa používajú nízko taviteľné sklá s teplotou mäknutia už od 600 °C. Pri výpale musí dochádzať k mäknutiu, nikdy však nie k roztaveniu, aby mohla vzniknúť nosná matrica pre funkčnú zložku [16], [18].

Materiály vo forme sieťotlačových pást je možné rozdeliť do troch základných skupín:

- vodivé,
- odporové,
- dielektrické a izolačné.

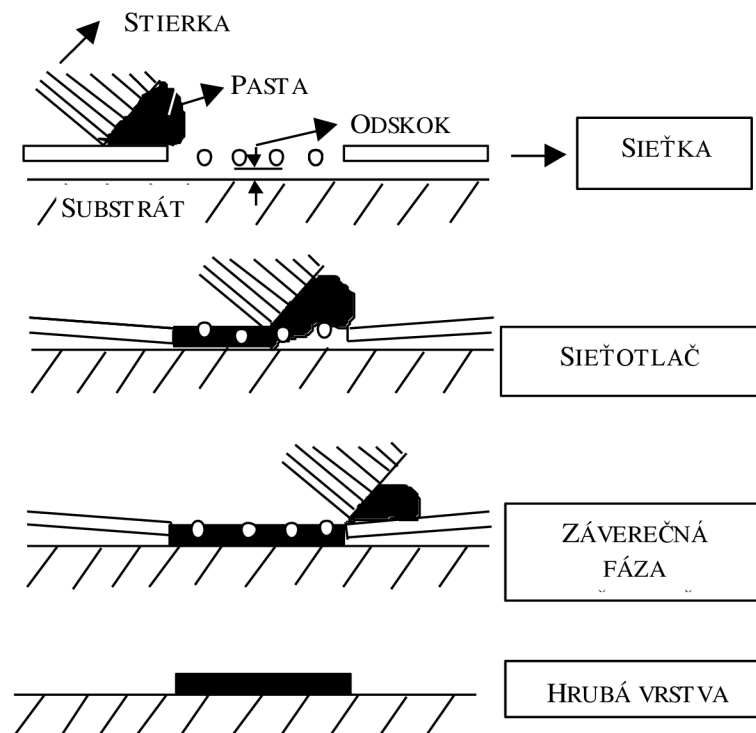
Vodivé pasty používajú ako funkčnú zložku drahé kovy, ktoré majú svoju stálosť a odolnosť voči vplyvom prostredia. Jedná sa teda o pasty pre zhotovenie vodivých hrubých vrstiev, pričom vrstva sa stane vodivou až po vypálení pasty [16], [17].

Odporové pasty používajú ako funkčnú zložku opäť zmes drahých kovov, ktoré u niektorých systémov vytvárajú oxidy. Hodnota odporu sa nastavuje pomerom vodivej časti a sklovitej zložky. Typickým prvkom polymérových odporových vrstiev je uhlík. Dôležité pri tomto type pasty je, že je možné vytvoriť veľmi široký rozsah hodnôt odporu na štvorec (10^1 - $10^9 \Omega/\square$) [16], [17].

Dielektrické pasty a izolačné pasty. Funkčné zložky pre dielektrické pasty tvoria materiály používané pre keramické kondenzátory menších hodnôt, ktoré sú integrované do typológie hrubovrstvých integrovaných obvodov. Funkčnú zložku pre izolačné pasty tvoria rôzne typy sklovitých frit. Rozvojom sa dospelo k tomu, že funkčné zmesi rôznych iných materiálov sa používajú na výrobu iných pást, ktoré môžeme zaradiť do skupiny špeciálne pasty. V tejto skupine by sme našli termistorové, magnetické, luminiscenčné pasty a taktiež pasty pre chemické senzory [16], [17].

3.2 Siet'otlač

V mikroelektronike sa môžeme stretnúť s rôznymi spôsobmi nanášania hrubých vrstiev. Medzi najznámejšie spôsoby patrí siet'otlač a šablónová tlač. Najčastejšie používaný spôsob je siet'otlač, známa hlavne ako grafická technika objavená na ďalekom východe. Medzi výhody je možné zaradiť nevákuový, nenáročný spôsob nanášania, definovaného množstva materiálu cez šablónu na nosný substrát. Základné výrobné prostriedky sú siet'otlačový strojček s možnosťou uchytenia šablóny, na ktorej už je vytvorená maska a taktiež možnosť uchytenia keramického substrátu. Ďalej je súčasťou stierka, ktorá slúži na pretlačenie pasty na substrát, ktorá býva vedená mechanicky ako súčasť prístroja alebo sa používajú ručné stierky, vid' Obr. 15. Poslednou časťou je samozrejme siet'otlačová pasta [16].



Obr. 15 Siet'otlačová technológia [19]

Medzi dôležité rozhodnutia patrí výber sita, ktoré býva tkané z oceľových alebo umelých vlákien. Typické pre ne je, že sa vyznačujú pravidelnou osnovou s vopred určenými parametrami [16].

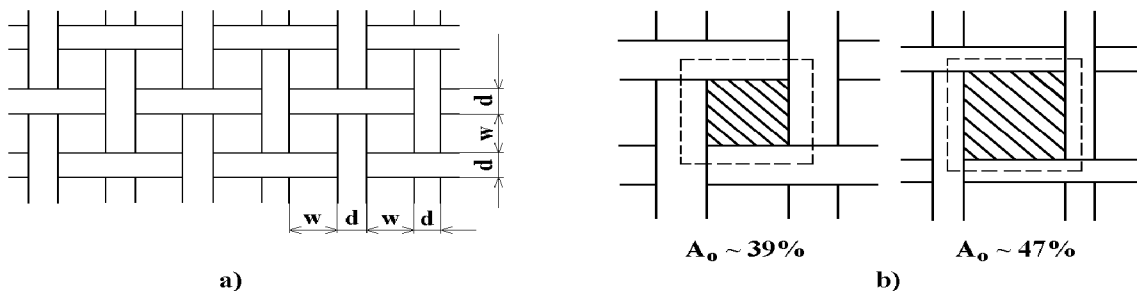
Medzi tieto základné parametre patrí hustota tkaniny, označovaná n . Jedná sa o počet ôk na dĺžkovú jednotku (cm, v praxi sa používajú palce) a je možné ju vypočítať za pomoci vzťahu (11), kde w je rozmer strany voľnej plochy oka udávaný v mm a d je priemer vlákna taktiež udávaný v mm:

$$n = \frac{10}{w+d} \quad (11)$$

Ďalším parametrom je svetlosť sita A_0 ktorú určíme zo vzťahu:

$$A_0 = \left(\frac{w}{w+d} + d \right)^2 \cdot 100\% \quad (12)$$

Zo vzťahov (11) a (12) vyplýva, že hrubé sitá sú používané pre nanášanie hrubších vrstiev, ktoré nie sú tak presné ($n=50$ ôk/cm) a jemné sitá sú používané pre vysoké rozlíšenie ($n=155$ ôk/cm). S týmto počtom ôk súvisí aj priemer vlákna, ktorý definuje hrúbku tkaniny a tým aj výšku nanesej vrstvy. Pre jemné motívy sú používané sitá s malým priemerom vlákna. Pre väčšiu hrúbku vrstvy sú potrebné sitá s väčším priemerom drôtu. Na Obr. 16 je možné sledovať čím je ovplyvnená hrúbka tkaniny a aj nanášanie vrstvy. Je to priemer drôtu ale aj typ tkanej osnovy [16].



Obr. 16 Znáznornenie parametrov tkaniny: a) veľkosť ôk vs. priemer drôtu b) svetlosť = otvorená plocha sita [16]

Faktory, ktoré pôsobia v procese sieťotlačé delíme na vnútorné - odtrhnutie (vzdialenosť sita nad substrátom), rýchlosť stierky a taktiež tlak stierky. Vonkajšie faktory sú reprezentované voľbou sita (sieťoviny) a typom šablóny, ďalej parametre pasty a materiál stierky. Základným pravidlom je, že odtrhnutie a sila pôsobiaca na stierku musia byť nastavené na minimálnu hodnotu, ktorá zabezpečí verný a reprodukovateľný prenos požadovaného obrazca (motívu pastou na substrát).

Keďže medzi spomínanými faktormi boli aj typy šablón môže sa okrajovo spomenúť pár typov, ktoré sú bežne používané. Jedná sa o sieťotlačové šablóny, ktoré sú vytvorené priamo alebo nepriamo za pomoci kovových alebo plastových fólií [16].

Priama šablóna je vytvorená nanosením fotocitlivej emulzie na sito a následnou expozíciou cez masku s požadovaným motívom. Osvietením dochádza k polymerizácii emulzie a po opláchnutí vodou zostanú na site voľné oká v miestach, kde bude následne nanášaná pasta [16].

Nepriame šablóny majú motív vytvorený na kovovej alebo plastovej fólii. Môže sa jednať na svetlo citlivé emulzie na plastovom nosiči alebo o vyleptané či vyrezané kovové fólie, ktoré sa nelepia na sito. Tento typ je omnoho náročnejší na výrobu a tým pádom je nákladnejší no na jeho kladnej strane stojí vysoké rozlíšenie až niekoľko desiatok μm , čo je veľkou prednosťou [16].

4 Neistota a opakovateľnosť merania

Neistota merania znamená pochybovať o platnosti výsledku merania. Neistota merania teda predstavuje parameter priradený k výsledku merania, ktorý charakterizuje rozptyl nameraných hodnôt, ktoré môžeme priradiť k meranej veličine. Chybou merania, je možné potvrdiť neistotu merania [20].

Opakovateľnosť vyjadruje tesnosť súhlasu medzi výsledkami nezávislých meraní rovnakého vzorku vykonaných rovnakou metódou, rovnakým experimentátorom, na rovnakom prístroji a pracovnom mieste, za rovnakých podmienok v určitom časovom intervale. Opakovateľnosť súvisí s rozptylom hodnôt opakovaných meraní [22].

4.1 Aritmetický priemer

Je najčastejšie používaný zo všetkých možných priemerov a určuje strednú hodnotu. Vypočíta sa ako súčet všetkých hodnôt vydelený ich počtom, vid' rovnica (13). Pre výpočet pre strednú hodnotu bol zvolený aritmetický priemer miesto mediánu, pretože v experimentálnej časti práce sa jedná o veľký počet meraní [23].

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (13)$$

4.2 Smerodajná odchýlka

V štatistike sa často používa ako miera štatistickej disperzie a vyjadruje rozptyl hodnôt okolo strednej hodnoty tzn. ako sa líšia dané hodnoty od strednej hodnoty alebo presnejšie povedané ako husto sú zoskupené okolo daného priemeru. Pokiaľ je smerodajná odchýlka malá, prvky súboru sú si navzájom podobné a naopak, veľká smerodajná odchýlka signalizuje veľké vzájomné odlišnosti. Jedná sa o najpoužívanejšiu mieru variability. Smerodajnú odchýlku sa označuje gréckym písmenom σ a je možné ju vyjadriť vzťahom (14):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}} \quad (14)$$

Kde x_i je hodnota i -teho pozorovania, n je počet pozorovaní a \bar{x} je priemerná hodnota všetkých pozorovaní. Smerodajná odchýlka môže nadobúdať len kladné hodnoty a má rovnaké merné jednotky ako sledovaná číselná premenná v štatistickom súbore [18], [21]. Odhadnutá smerodajná odchýlka charakterizuje šírku intervalu, v ktorom sa teda dané výsledky opakovaných meraní môžu vyskytovať. Z teórie chyb vyplýva, že v intervale $< \text{stredná hodnota} \pm 1s >$ sa vyskytuje 68% všetkých výsledkov a v intervale $< \text{stredná hodnota} \pm 3s >$ sú prakticky všetky výsledky. [23], [26].

4.3 Variačný koeficient

Hovoríme o tzv. relatívnej smerodajnej odchýlke v %. Tento koeficient predstavuje relatívnu mieru variability. Používa sa na porovnávanie variability medzi súbormi dát s odlišnými priermi. Vyjadriť sa dá ako podiel smerodajnej odchýlky a priemeru krát sto, keďže sa jedná o %, vid' rovnica (15) [24].

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100(\%) \quad (15)$$

4.4 Interval spoľahlivosti

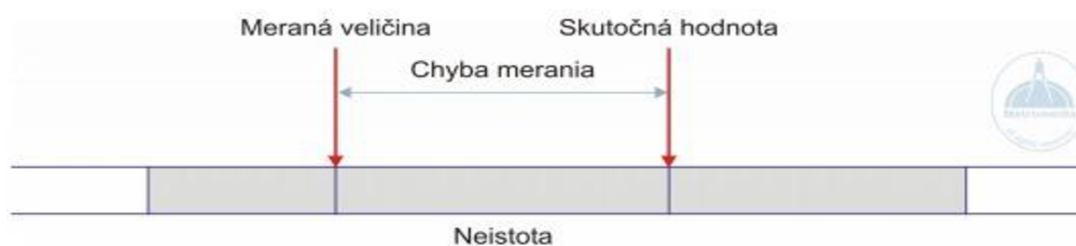
Tiež nazývaný ako bodový odhad. Jedná sa o zachytenie odhadovanej hodnoty do určitého rozmedzia okolo bodového odhadu. Avšak štatistika nám neumožňuje určiť toto rozmedzie so 100% istotou pretože taký interval by musel byť nekonečne široký a tým pádom by bol ako odhad nepoužiteľný. Preto by sme mali voliť spôsob, kde na základe známeho alebo predpokladaného pravdepodobnostného rozdelenia bodových odhadov vymedzíme interval, ktorý je schopný pokryť hľadaný parameter s určitou pravdepodobnosťou. Vo väčšine prípadov volíme spoľahlivosť 95%-nú istotu alebo 99% či 90%-nú istotu. Pokiaľ je samozrejme istota zvolená väčšia, tak tým pádom bude hodnota parametru ležať v intervale, ktorý bude pochopiteľne širší. Podľa presnej definície sa interval spoľahlivosti označuje ako interval, v ktorom s vysokou, vopred zvolenou pravdepodobnosťou, leží hodnota hľadaného parametru (napríklad stredná hodnota alebo smerodajná odchýlka). Definíciu intervalu spoľahlivosti je možné vysvetliť na konkrétnom prípade: 95%-ný interval spoľahlivosti zaručí, že pri určovaní niekoľkých intervalov, približne z 20 vypočítaných, bude 19 správnych a len jeden nebude pokrývať hľadaný parameter. Intervaly spoľahlivosti je možné rozdeliť na obojstranné alebo jednostranné, ktoré sú ďalej delené na pravostranné alebo ľavostranné. Obojstranné intervaly ako už naznačuje samotný názov sú vymedzené dvomi konečnými limitami a to je limita L_{min} a limita L_{max} . Jedná sa o limity rozmedzia v ktorom pravdepodobne ležia parametre pravdepodobnosti. Jednostranné intervaly majú konečnú limitu iba z jednej strany a tým pádom sú z druhej strany neobmedzené ($+\infty$ alebo $-\infty$). Podľa podrobnejšieho rozdelenia je pravostranný interval (horná limita) označovaný ako $< -\infty, L_{max} >$ a používa sa pri zistení hornej hodnoty parametru a ľavostranný interval (dolná limita) označený ako $< L_{min}, +\infty >$ je používaný pri zisťovaní spodnej hodnoty parametru [24], [25], [28]. Určenie intervalu spoľahlivosti ak poznáme smerodajnú odchýlku vyjadruje rovnica (16).

$$L_{1,2} = \frac{s}{\sqrt{n}}, \quad (16)$$

kde n je veľkosť súboru alebo počet meraní a s už spomínaná smerodajná odchýlka [27].

4.5 Percentuálna chyba

Fyzikálne veličiny sa od tých matematických veličín odlišujú tým, že ich je možné odmerať len s určitou presnosťou tzn. že je možné určiť iba interval, v ktorom sa nachádza hľadaná hodnota meranej veličiny. Táto nepresnosť alebo neurčitosť merania môže mať svoje príčiny v meranom objekte alebo v meracích prístrojoch. Pri rôznych meracích prístrojoch a bežných meraniach je možné sa uspokojiť s nameranou hodnotou a len priemernou presnosťou. Neskúma sa či je výsledok správny alebo chybný a do akej miery, pretože sa slepo dôveruje funkčnosti prístroja. Zdrojmi tejto nepresnosti môžu byť nepresné meracie prístroje, meniace sa podmienky merania alebo vonkajšie rušivé vplyvy, preto sa nemôže skutočná hodnota meranej veličiny nikdy presne určiť, avšak pomocou metód o teórii chýb ide určiť najpravdepodobnejšiu hodnotu. Pre merania platí, že údaj konečného výsledku meracej úlohy je úplný až vtedy, keď je pri číselnej hodnote a jednotke miery uvedená aj chyba merania. Odhad takejto chyby merania je neskutočne dôležitý rovnako ako aj samostatné meranie, pri sledovaniach pomocou meracích aparátúr alebo pri experimentoch, ktoré si samozrejme vyžadujú vysokú presnosť. Meraná veličina je ovplyvnená chybami v dôsledku nedokonalého merania realizovanej veličiny, náhodných zmien pozorovania, nedokonalého určenia korekcií systematických vplyvov a neúplných informácií o konkrétnom fyzikálnom jave. Vedecky presne sa nedá určiť hodnota realizovanej veličiny ani hodnota meranej veličiny. Tieto hodnoty je možné iba odhadovať, vid' Obr. 17 [21], [24].



Obr. 17 Neistota merania, chyba merania [20]

V dnešnej dobe poznáme niekoľko druhov chýb. Patria sem napríklad chyby systematické, chyby náhodné, relatívna alebo absolútna chyba. Percentuálnu chybu je možné vyjadriť vzťahom (17) a jej označenie je $\Delta_{\%}x$ [21].

$$\Delta_{\%}x = \frac{\Delta x}{x_0} \cdot 100\% \quad (17)$$

5 Aplikácia tlačenej elektrochemickej senzory s uhlíkovou pracovnou elektródou

V súčasnej dobe je pre rôzne štúdiá využívané široké spektrum moderných elektrochemických metód a senzorov. V tejto časti sú zhrnuté niektoré aplikácie týchto elektrochemických senzorov s uhlíkovou pracovnou elektródou v rôznych zameraniach a výskumoch.

Elektrochemickou analýzou interakcií DNA sa na biofyzikálnom ústave v Brne zaoberali vedci Vacek, Havran a Fojta. Svoje výsledky publikovali v Chemických listoch. Jednou zo skúmaných štúdií bola oxidácia báz a štúdium DNA interakcií na uhlíkovej elektróde. Uhlíková elektróda umožňuje pozorovať oxidačné deje, ktoré prebiehajú pri pozitívnych potenciáloch. Prvé výsledky týkajúce sa oxidácie purinových zvyškov v DNA na uhlíkových elektródach publikoval V. Brabec koncom 70. rokov. Na povrchu uhlíkových elektród prebieha oxidácia guanínu okolo potenciálu + 1 V a adenínu okolo potenciálu + 1,2 V. Oxidácia pyrimidinových bázy je detekovateľná pri ešte vyšších potenciáloch, okolo + 1,2 až + 1,3 V. Značné množstvo výskumov je taktiež zamerané aj na sledovanie zmien intenzity oxidačných pikov purinových bázy v DNA po jej interakcii s toxickými látkami. Pomocou merania DNA na uhlíkových elektródach však môžeme získať len čiastočné informácie o štruktúre študovanej DNA [29].

Aplikáciu elektrochemických senzorov vo svojom výskume využili aj vedci Roy Pemberton a John Hart z fakulty aplikovaných vied na univerzite West of England. Študovali látku triklosan (2,2,4-trichloro-2-hydroxydifenyl éter), ktorá má antimikrobiálne vlastnosti a je súčasťou rôznych produktov (napr. zubných pást, ústnych vôd, čistiacich prostriedkov a šampónov). Za pomoci CV bolo skúmané správanie danej látky na uhlíkovej tlačenej elektróde. U látky triklosan sa štúdium zaoberalo vplyvom pH na odozvu. U vzorkách zubných pást a ústnych vôd bola využívaná elektrochemická oxidácia za použitia uhlíkových tlačenej elektród. Kedysi sa k štúdiu správania triklosanu a jeho kontrole kvality využívala kvapalinová chromatografia. Hlavným cieľom bolo skúmať jeho elektrochemické správanie. Kvapalinová chromatografia bola časovo náročná a tak sa ďalšie štúdiá robili pomocou CV a diferenčnej pulznej voltametrie za pomoci trojelektrodového systému, kde referenčná elektróda bola kalomelová, pomocná platinová a pracovná elektróda bola z uhlíku. Ako pufer bol použitý DEA pufer s pH 10. Výsledkom bolo že triklosan produkoval dobré voltametrické signály na tlačenej uhlíkovej elektróde [30].

Čínska akadémia vedy, inštitút virológie sa zaoberal výskumom glukózy a maltózy za použitia elektród vytvorených sieťotlačou. Senzor vytvorený sieťotlačou obsahoval glukooxidázu a amyloglukozidázu. Výsledky získané pomocou uhlíkových tlačených elektród odpovedali výsledkom získaných z Fehlingovej titračnej metódy. Ukázala sa výborná stabilita enzýmov pri 4 °C až štyri mesiace. Zvyčajne boli využívané titračné metódy kvôli redukcii cukrov. Glukóza sa dala určiť pomocou elektród na základe spotrebovaného O₂ alebo vzniknutého H₂O₂. Enzýmové výskumy vyžadujú vysokú starostlivosť pri meraní a náročnú údržbu elektród. Enzýmovými výskumami sa zaoberali napríklad Higgins v 1990 a Newman a Turner v 1992 a to konkrétne glukózou. V roku 1995 Jager a Bilitewski sa zaoberali laktózou a v roku 1994-95 sa Gilnartin a Hart zaoberali kyselinou močovou a cholesterolom. Ako pufer bol použitý ferro-ferrikyanid, ktorý bol z jednej časti nevyhovujúci pre nízku účinnosť elektrónového prevodu. Vedci záver štúdií zhodnotili kladne, podarilo sa im vytvoriť jednorazové enzýmové senzory, ktoré získali vynikajúcu reprodukovateľnosť a stabilitu pri skladovaní a tým pádom mali dobré predpoklady pre jednorazové použitia [31].

Medzi ďalšie aplikácie tlačených jednorazových elektrochemických senzorov môžeme zaradiť aj výskumy v oblasti znečisťujúcich kovov. Výskumom v tejto oblasti sa zaoberal napríklad Kevin S. Honeychurch, ktorý skúmal znečisťujúce kovy a taktiež sa venoval detekcii plynov. Ďalším vedcom bol John P. Hart, ktorý sa zaujímal o ampérometrické a voltametrické senzory a biosenzory vyrobené za pomoci sieťotlače, ktoré našli uplatnenie v technológiách pre životné prostredie, v potravinárstve, biomedicíne a taktiež detekcii plynov. Jedným zo skúmaných kovov bolo napríklad Pb²⁺, kde bolo skúmané ako znečisťuje ovzdušie na pracovisku. Ďalším výskumom bolo zisťovanie kovových a znečisťujúcich látok vo vode. Medzi skúmané kovy patrili napríklad Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ a pri týchto meraniach bol použitý trojelektrodový systém [32].

Spomedzi zvolených štúdií bolo zaradené medzi detekciu pomocou sieťotlačovej technológie na uhlíkovej elektróde aj výskum kodeínu. Štúdia sa zaoberali stanovením kodeínu vo farmaceutických prípravkoch. Kedysi sa na stanovenie kodeínu využívala plynová chromatografia alebo vysokoúčinná kvapalinová chromatografia, no z dôvodu časovej náročnosti sa hľadali iné možnosti preskúmania. Na merania bol použitý 0.05 M fosfátový pufer, ktorý slúžil na získanie optimálnej voltametrickej oxidácie kodeínu. Bola použitá metóda obdĺžnikovej rozpúšťacej voltametrie (SWSV). Elektródy boli vytlačené v 16 skupinách na polypropylénovom substráte. Merania boli jednorazové alebo opakované. Pri opakovanom meraní (počet meraní 10) bol spočítaný variačný koeficient na 2,13%. Vyžitie týchto štúdií sa uplatnilo hlavne na detekciu kodeínu a jeho koncentráciu v ľudskom moči a vo farmaceutickom priemysle [33].

Rôzne výskumy boli aplikované na základe redoxného páru $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$, t.j. hexakynoželezitan draselný/ hexakynoželezatan draselný, komplexná zlúčenina železa. Jedným z meraní, ktorým sa zaoberali vedci na nemeckej univerzite bolo, porovnanie ferro/ferrikyanidu draselného s Ag/AgCl. Zvolená metóda bola cyklická voltametria. Dokázala sa výborná reprodukovateľnosť na elektródach vytvorených sieťotlačou. Pri meraní došlo k zisteniu rozdielu oxidácie a redukcie na základe zvyšovanej polarizačnej rýchlosti [34].

Kadara a kol. charakterizovali jednorazové, sieťotlačou vytvorené elektródy pomocou detekcie ferro/ferrikyanidu draselného. Následne aplikovali matematickú analýzu a objasnili tak elektrochemické parametre študovaných elektród. Určovali aktívnu plochu elektródy, ktorú stanovili na základe Randles - Ševčíkovej rovnice.(7) a (8). Na základe danej rovnice je u ferro/ferrikyanidu draselného možné skúmať reverzibilný alebo kvázi- reverzibilný dej[35]. Skúmaná látka vykazuje vyššie reverzibilné správanie voči redoxnému páru, čo bolo dokázané a zhrnuté vo výsledkoch niekoľkých meraní na spomínanej nemeckej univerzite. Výsledky ukázali, že sa vo väčšine prípadov jednalo o kvázi- reverzibilný systém pretože hodnoty E sa pohybovali okolo 88mV a pri reverzibilnom deji by sa mali pohybovať okolo 59mV [36].

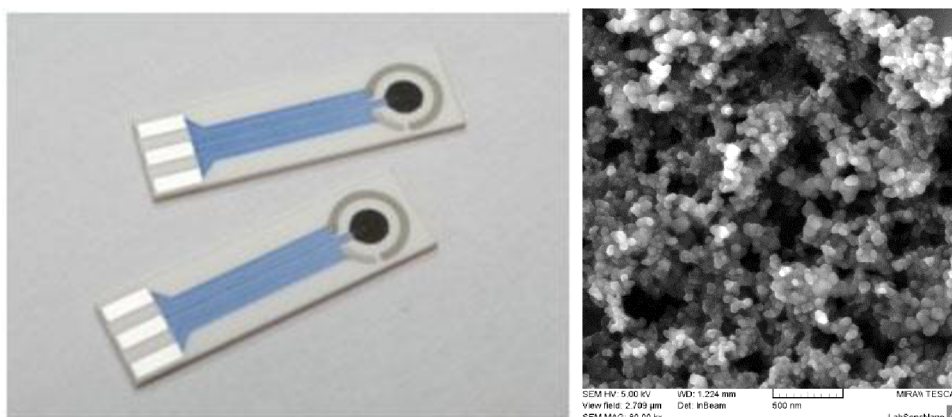
Kyselina askorbová patrí do skupiny vitamínov rozpustných vo vode. Je citlivá na teplo a vysoko citlivá na oxidáciu. Sumárny vzorec je $C_6H_8O_6$. Kyselina askorbová je používaná v potravinárskom priemysle, vo farmaceutickom priemysle ale aj v chemickom a kozmetickom. Samozrejme je to aj veľmi dôležitá látka, ktorá hrá veľkú rolu v ľudskom tele a jeho biologických procesoch (napr.: reguluje metabolizmus aminokyselín, udržiava pevnosť cievnych stien, podporuje vstrebávanie železa a rast a odstraňuje voľné radikály). Kyselina askorbová sa stanovovala pomocou rôznych metód, napríklad chemoluminiscenciou (skúmaná v roku 2010, vedec Chen), vysokoúčinnou kvapalinovou chromatografiou (skúmaná v roku 2010, vedec Hubbard) ale taktiež aj elektrochemickými metódami (skúmaná v roku 2008, vedec Ali alebo 2011, vedec Lakshmi). Pri jej skúmaní sa vyskytli problémy so stabilitou a reprodukovateľnosťou a to vzhľadom k tomu, že na povrchu elektród dochádzalo k znečisteniu. Na prekonanie týchto problémov sa vedci snažili navrhnúť rôzne modifikácie elektród. Na týchto zmenených elektródach bola preukázaná lepšia citlivosť a selektivita v porovnaní s tými klasickými elektródami. Keďže pri meraniach dochádzalo k rôznym komplikáciám tak sa kyselina askorbová stala veľmi žiaduca na ďalšie preskúmanie za použitia iných elektród, medzi ktoré je možné zaradiť aj elektródy pripravené sieťotlačou. Výsledkom bolo preukázanie iba oxidačného deju u kyseliny askorbovej. Použitá metóda bola cyklická voltametria a bolo dokázané, že na oxidáciu kyseliny askorbovej vplýva skenovacia rýchlosť [37].

Medzi ďalšie štúdiá môžeme zmieniť aj detekciu dopamínu v biologických vzorkách v prítomnosti už spomínanej kyseliny askorbovej. Pomocou zvolených uhlíkových elektród, došlo k zisteniu, že uhlík umožňuje zlepšiť voltametrické správanie kyseliny askorbovej, a že jej prítomnosť ovplyvňuje elektrochemický proces dopamínu [38].

6 Experimentálna časť

6.1 Planárny trojelektrodový systém

V tejto bakalárskej práci bola študovaná opakovateľnosť meraní na tlačennom trojelektrodovom systéme (viď Obr. 18 naľavo), ktorý je typický pre elektroanalytické meranie. Elektrody boli pripravované technológiou hrubých vrstiev. Rozmery senzoru sú 25,4 x 7,2 mm a rozsah použitia je pre detekciu rôznych látok. Pracovná elektróda je vyrobená z uhlíkovej pasty (DuPont BQ221 - viď Obr. 18 vpravo), referenčná elektróda je z argentchloridovej pasty (DuPont 7102) a pomocná je z platinovej pasty (ESL 5545) [39].



Obr. 18 Tlačený trojelektrodový systém [39] (naľavo) a detail povrchu pracovnej elektródy získaný pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu (vpravo)

6.2 Roztoky

Opakovateľnosť merania bola študovaná pre detekciu ferro/ferrikyanidu draselného a kyseliny askorbové. Boli použité roztoky 0,1 M KCl a 0,05 M fosfátový pufer (PB) ako základné elektrolyty a roztok 2,5 mM ferro/ferrikyanidu draselného v 0,1 M KCl (ktorý bol uložený v chladnom a tmavom prostredí) a 2,5 mM kyseliny askorbovej (AA) v PB ako roztoky analytov.

6.3 Elektroanalytické meranie

K meraniu bol použitý potenciostat PalmSens riadený z PC programom PSTrace 2.4. Ako elektrochemická metóda bola použitá cyklická voltmetria (CV). Merania boli vykonané v rôznom potenciálovom rozsahu napr. -0,5 V do +0,8V pre prvé meranie a pre druhé meranie bol použitý potenciálový rozsah -0,3 V do +1V. V meraní sa taktiež menila skenovacia rýchlosť (scan rate): 400, 200, 100, 50, 25, 10, 5 mV/s.

6.4 Cyklická voltametria ferro/ferrikyanidu draselného

Na začiatku merania boli elektródy najskôr cyklované v základnom elektrolyte, aby došlo k aktivácii elektródy. Objem roztoku bol 10 ml, potenciálový rozsah bol zvolený od -0,5 do + 0,8 V a polarizačná rýchlosť (scan rate) bola 100 mV/s. Počet cyklov bol 10. V ďalšom kroku bola vykonaná cyklická voltametria v 10 ml roztoku 2,5 mM ferro/ferrikyanidu draselného. Potenciálový rozsah bol nastavený od -0,5 do +0,8 V. CV bola vykonaná pre polarizačné rýchlosti 400, 200, 100, 50, 25, 10, 5 mV/s a počet cyklov bol 1. Z nameraných voltamogramov boli odčítané hodnoty I_{pa} a E_{pa} .

6.5 Cyklická voltametria kyseliny askorbovej

Elektródy boli najskôr opäť aktivované cyklovaním v základnom elektrolyte, 0,05 M fosfátový pufer (PB). Objem roztoku bol 10 ml, potenciálový rozsah bol zvolený od -0,3 do + 1,0 V a polarizačná rýchlosť (scan rate) bola 100 mV/s. Počet cyklov bol 10. Pre získanie odozvy v základnom elektrolyte bola použitá polarizačná rýchlosť 50 mV/s a počet cyklov bol 1. Na elektrochemickú oxidáciu kyseliny askorbovej bolo použité 10 ml jej roztoku o koncentrácii 2,5 mM Potenciálový rozsah bol nastavený od -0,3 do +1,0 V, polarizačná rýchlosť bola 50 mV/s a počet cyklov bol 1. Z nameraných cyklov boli odčítané hodnoty I_{pa} a E_{pa} .

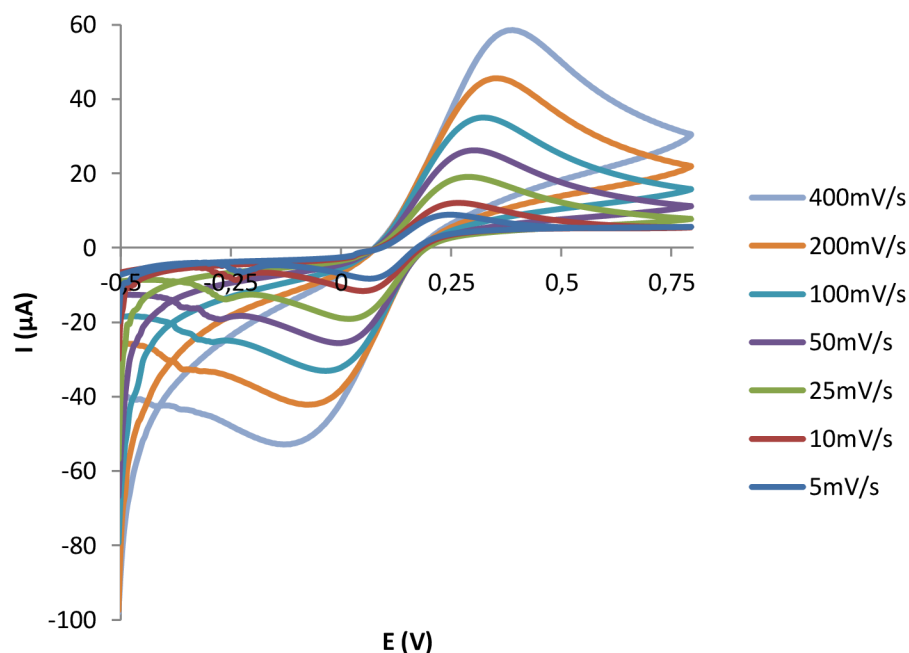
7 Výsledky a diskusia

V tejto bakalárskej práci bola hodnotená opakovateľnosť elektrochemickej detekcie na tlačných trojelektrodových planárnych systémoch s uhlíkovou pracovnou elektródou. Na základe literárnej rešerše boli pre elektrochemickú detekciu zvolené dve látky a to ferro/ferrikyanid draselný a kyselina askorbová. Ako meracia metóda bola zvolená cyklická voltametria a výsledkom merania bol cyklický voltamogram, z ktorého sa odčítali hodnoty prúdu anodického piky I_{pa} a potenciálu anodického piky E_{pa} . Hodnoty boli odčítané v programe PSTrace 2.4 na základe predĺženia základnej čiary.

7.1 Detekcia ferro/ferrikyanidu draselného

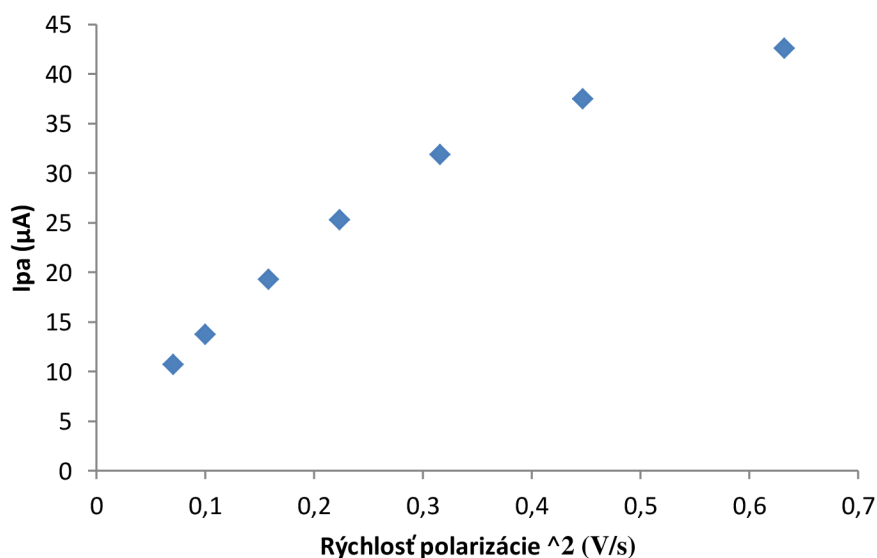
Ferro/ferrikyanid draselný bol detegovaný cyklickou voltametriou a to pri siedmich polarizačných rýchlostiach (400 mV/s, 200 mV/s, 100 mV/s, 50 mV/s, 25 mV/s, 10 mV/s, 5 mV/s). Meranie bolo uskutočnené na 42 tlačných elektrochemických systémoch s uhlíkovou pracovnou elektródou. 2,5 mM ferro/ferrikyanid draselný bol pre meranie vybraný z dôvodu toho, že sa jedná o štandardný elektrochemický oxidačno-redukčný pár. Pomocou detekcie tohto páru bola hodnotená reverzibilita elektródovej reakcie študovaného trojelektrodového systému.

Na Obr. 19 je zobrazený priebeh nameraných cyklických voltamogramov ferro/ferrikyanidu draselného pre jednotlivé polarizačné rýchlosti. Z Obr. 19 je viditeľné, že so znižujúcou sa rýchlosťou polarizácie dochádzalo k znižovaniu prúdovej odozvy, čo je pre študovaný systém typické.



Obr. 19 Cyklické voltamogramy pre uhlíkovú elektródu pri rôznych polarizačných rýchlostiach

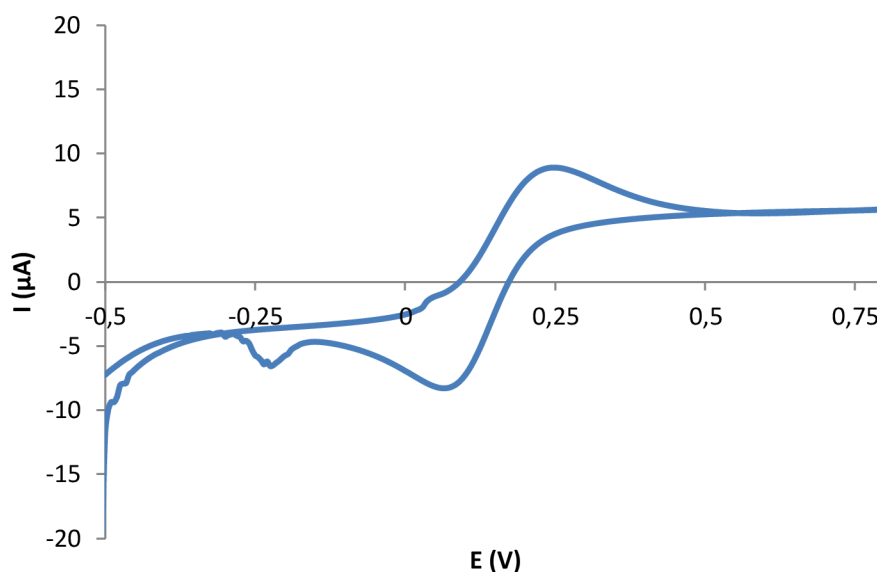
Z voltamogramov boli odčítané hodnoty prúdov I_{pa} a následne vynesené do grafu v závislosti na odmocnине polarizačnej rýchlosti, vid' Obr. 20. Z obrázku vyplýva, že je závislosť I_{pa} na odmocnине polarizačnej rýchlosti nelineárna, čo svedčí o nereverzibilite elektródovej reakcie.



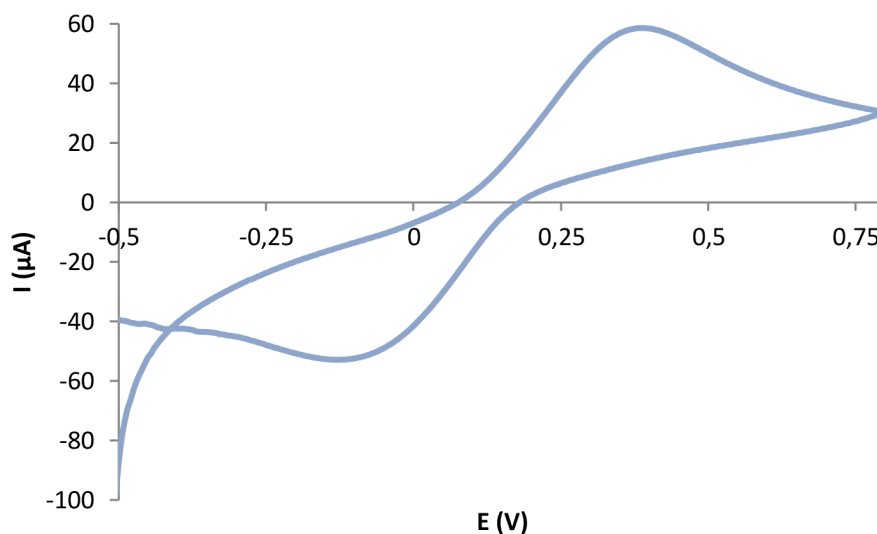
Obr. 20 Závislosť I_{pa} na odmocnине polarizačnej rýchlosti

Z nameraných dát boli vyberané dva cykly a to pre polarizačnú rýchlosť 5 mV/s (vid' Obr. 21) a 400 mV/s (vid' Obr. 22). Z týchto cyklov boli odčítané hodnoty prúdov anódového a katódového piky a potenciály týchto pikov. Z odčítaných hodnôt boli

počítané hodnoty rozdielu potenciálov anódového a katódového piku ΔE_p a podielu prúdu anódového a katódového piku I_{pa}/I_{pc} , ktoré sú spolu s odčítanými hodnotami uvedené v Tabuľke 2.



Obr. 21 Voltamogram detekcie ferro/ferrikyanidu draselného nameraný pre polarizačnú rýchlosť 5mV/s



Obr. 22 Voltamogram detekcie ferro/ferrikyanidu draselného nameraný pre polarizačnú rýchlosť 400mV/s

Tabuľka 2 Súhrn dát z cyklickej voltametrie vo ferro/ferrikyanide draselnom pre hodnotenie reverzibility študovaného trojelektrodového systému

Rýchlosť polarizácie (V/s)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	I_{pa}/I_{pc} (-)	ΔE_p (mV)
0,4	42,6	48,1	364,4	96,9	0.89	267.5
0,005	10,7	12,1	244,9	69,5	0.89	175.4

Očakávaná hodnota podielu prúdov I_{pa}/I_{pc} pre reverzibilný systém udávaný v literatúre je 1. Z hodnôt uvedených v Tabuľke 2 je zrejmé, že vypočítaná hodnota podielu prúdov sa pre obe polarizačné rýchlosti líši. Vypočítané hodnoty sú menšie než 1.

Vypočítané hodnoty rozdielu katódového a anódového potenciálu sa od hodnoty 59 mV, uvedenej v literatúre pre reverzibilní systémy (v praxi sa považuje za reverzibilný systém aj voltamogram, u ktorého je separácia pikov do cca 77 mV), výrazne odlišuje. Pre rýchlosť polarizácie 400 mV/s bola zistená hodnota vzdialenosti potenciálov pikov 267,5 mV a pre polarizačnú rýchlosť 5 mV/s 175,4 mV. Na základe získaných výsledkov nie je možné v prípade študovaného trojelektrodového systému hovoriť ako o reverzibilnom elektrodovom správaní, ale jedná sa o kvázi reverzibilné správanie. Z výsledkov detekcie ferro/ferrikyanidu draselného na 42 ks planárnych tlačných trojelektrodových systémoch bola, na základe prúdu anodického piky a z nej stanovenej aktívnej plochy elektródy, vyhodnotená opakovateľnosť merania. Aktívna plocha bola stanovená z odčítaných hodnôt I_{pa} pomocou Randles – Ševčíkovej rovnice (7) pre všetky študované polarizačné rýchlosti. Stanovené hodnoty prúdu anodického piky a vypočítané hodnoty aktívnych plôch boli štatisticky vyhodnotené a sú zhrnuté v Tabuľke 3.

Tabuľka 3 Priemerné hodnoty prúdov anodického piky vrátane intervalu spoľahlivosti, priemerné hodnoty aktívnych plôch elektród vrátane intervalu spoľahlivosti a variačné koeficienty pre jednotlivé študované rýchlosti polarizácie

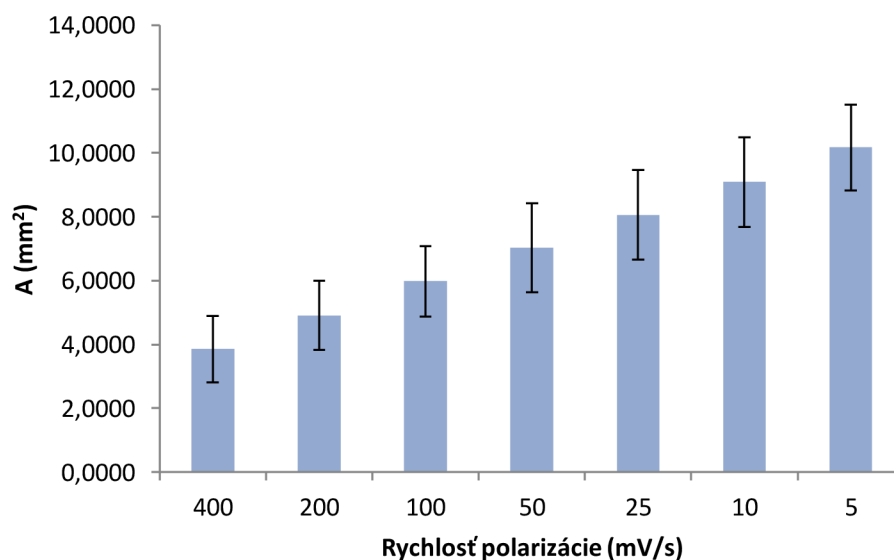
Polarizačná rýchlosť (mV/s)	I_{pa} (μ A)	Aktívna plocha elektródy (mm^2)	Variačný koeficient
400	45,2 \pm 1,17	3,86 \pm 1,17	27%
200	40,7 \pm 1,49	4,91 \pm 1,49	22%
100	35,1 \pm 1,81	5,99 \pm 1,81	18%
50	29,2 \pm 2,13	7,03 \pm 2,13	20%
25	23,6 \pm 2,44	8,06 \pm 2,44	18%
10	16,8 \pm 2,75	9,09 \pm 2,75	16%
5	13,3 \pm 3,08	10,17 \pm 3,08	13%

Z výsledkov plynie, že veľkosť prúdovej odozvy sa v závislosti na rýchlosti polarizácie menila v intervale od približne 13 μ A pre rýchlosť 5 mV/s do 45 μ A pre rýchlosť 400 mV/s. Hodnoty variačných koeficientov sa menila v intervale od 13% pre rýchlosť 5 mV/s do 27% pre rýchlosť 400mV/s. Hodnoty aktívnej plochy elektródy sa menia v intervale od približne 10 mm^2 pre rýchlosť 5 mV/s do približne 4 mm^2 pre rýchlosť 400 mV/s. Do vzťahu (8) pre aktívnu plochu elektródy sa dosadila objemová koncentrácia skúmanej látky (2,5 mM.dm⁻³), polarizačná rýchlosť (od 400 mV/s do

5 mV/s), počet vymenených elektrónov (pre ferro/ferrikyanid draselný je 1) a difúzny koeficient, ktorý bol stanovený pre nami skúmanú látku na $7,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [36].

Geometrická plocha elektródy je $7,069 \text{ mm}^2$ a vypočítala sa zo vzorca πr^2 , kde π je Ludolfovo číslo 3,1415 a r je polomer elektródy 1,5 mm. Pri porovnaní geometrickej plochy elektródy a aktívnej plochy elektródy (viď ďalej) môžeme vidieť že sa hodnoty od seba odlišujú. Pri väčších polarizačných rýchlostiach je hodnota aktívnej plochy menšia ako hodnota geometrickej plochy elektródy a u nižších polarizačných rýchlostí je hodnota aktívnej plochy väčšia.

Na Obr. 23 sú vynesené priemerné hodnoty aktívnych plôch elektród v závislosti na rýchlosti polarizácie. Z obrázku je viditeľné, že so znižujúcou sa rýchlosťou polarizácie rastie hodnota stanovenej aktívnej plochy elektródy. Tento výsledok ukazuje na poréznu štruktúru uhlíkovej pracovnej elektródy, kedy pri rýchlej polarizácii sa do elektrochemickej reakcie nestačí zapojiť celá plocha elektródy. Naopak pri pomalejšej rýchlosti polarizácie dôjde k zapojeniu omnoho väčšej časti plochy elektródy.



Obr. 23 Priemerné aktívne plochy elektród so smerodajnou odchýlkou

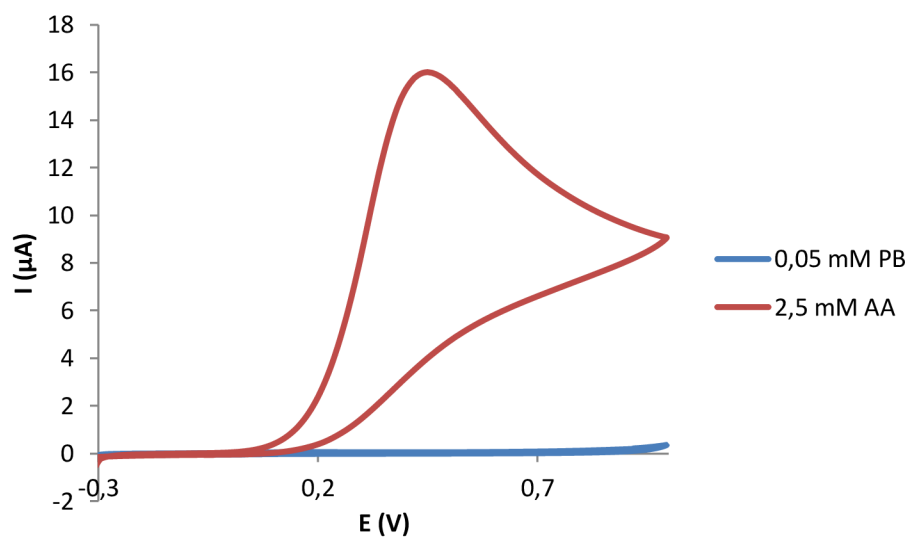
Priemerné hodnoty E_{pa} vrátane intervalu spoľahlivosti a variačný koeficient pre jednotlivé študované rýchlosti polarizácie sú uvedené v Tabuľke 4.

Tabuľka 4 Priemerné hodnoty E_{pa} vrátane intervalu spoľahlivosti a variačné koeficienty pre jednotlivé študované rýchlosti polarizácie

Polarizačná rýchlosť (mV/s)	E_{pa} (mV)	Variačný koeficient
400	350±16,92	16%
200	320±13,68	14%
100	290±10,64	12%
50	260±8,65	11%
25	250±7,32	10%
10	220±5,39	8%
5	220±3,76	6%

7.2 Detekcia kyseliny askorbovej

Kyselina askorbová bola detegovaná cyklickou voltametrou pri polarizačnej rýchlosti 50 mV/s. Meranie bolo uskutočnené opäť na 42 trojelektrodových systémoch. Výsledkom cyklickej voltametrie bol opäť voltamogram, ktorý je však odlišný od voltamogramu ferro/ferrikyanidu draselného. Rozdiel je v tom, že v prípade kyseliny askorbovej sa jedná len o elektrochemickú oxidáciu, tzn. na voltamograme je len oxidačný pik, vid' Obr. 24. Na spomínanom obrázku je vidieť oxidačný (anodický) pik kyseliny askorbovej a odozva základného elektrolytu, fosfátového pufru (PB). Z nameraných voltamogramov boli taktiež odčítané hodnoty I_{pa} a E_{pa} , ktoré boli štatisticky vyhodnotené. Priemerné hodnoty I_{pa} a E_{pa} vrátane intervalu spoľahlivosti, smerodajnej odchýlky a variačné koeficienty získané z voltametrickej detekcie kyseliny askorbovej na študovanom planárnom elektrodovom systéme sú uvedené v Tabuľke 5. Priemerná prúdová odozva kyseliny askorbovej sa pohybovala okolo 14 μ A a poloha potenciálu oxidačného pikú okolo +420 mV. Vypočítané variačné koeficienty v prípade kyseliny askorbovej boli 10 % pre prúdovú odozvu a 8 % pre hodnotu potenciálu pikú.



Obr. 24 Elektrochemická oxidácia kyseliny askorbovej na študovanom trojelektrodovom systéme s uhlíkovou pracovnou elektródou

Tabuľka 5 Priemerné hodnoty I_{pa} a E_{pa}

	I_{pa} (μA) a E_{pa} (mV)	Smerodajná odchýlka	Variačný koeficient
I_{pa}	$14,727 \pm 0,56$	1,427	10%
E_{pa}	$416,324 \pm 13,83$	0,035	8%

8 Záver

V tejto bakalárskej práci bola hodnotená opakovateľnosť elektrochemickej detekcie. Pre spracovanie tejto bakalárskej práce bolo premeraných 42 tlačných trojelektrodových planárnych systémov (senzorov) s uhlíkovou pracovnou elektródou. Na týchto elektródach boli elektrochemicky detegované dve látky, ferro/ferrikyanid draselný a kyselina askorbová. Vybrané látky boli detegované cyklickou voltametriadou. Výsledkom meraní boli voltamogramy. Z nich sa odčítali hodnoty pomocou programu PSTrace. V prípade detekcie ferro/ferrikyanidu draselného bol študovaný reverzibilný systém, avšak pri výpočtoch pre dve zvolené polarizačné rýchlosti sa dospelo k záveru, že pri detekcii ferro/ferrikyanidu draselného sa jedná o kvázireverzibilný elektrodový dej. To je pravdepodobne spôsobené porézanosťou povrchu pracovnej elektródy, kedy sa pri veľkých polarizačných rýchlostiach nestačí uplatňovať celý povrch elektródy. Pri detekcii kyseliny askorbovej bol získaný meraním voltamogram na ktorom bol dobre viditeľný len oxidačný pik, keďže sa jednalo len o elektrochemickú oxidáciu. V tejto práci boli ďalej elektródy charakterizované určovaním elektroaktívnej plochy elektródy pomocou Randles-Ševčíkovej rovnice a dôležité bolo poznať difúzny koeficient skúmanej látky. Pri zhrnutí výsledkov bolo veľmi zaujímavé vynášanie priemerných hodnôt aktívnych plôch elektród v závislosti na polarizačnej rýchlosti, pretože s jej znižovaním rástla hodnota stanovenej aktívnej plochy elektródy.

9 Použitá literatura

- [1] BAREK, J.: *Elektrochemická analýza*. 1. vyd. Praha: Karolinum 2005, 188 s. ISBN 80-246-1146-5.
- [2] MUDROCHOVÁ, H.: *Elektrody* [online]. Marec 2008 [cit. 20. februára 2013]. Dostupné na World Wide Web: <www.sps-ul.cz/lib/exe/fetch.php/pro_studenty:elektrody.ppt>.
- [3] Masarykova univerzita. Fakulta přírodovědecká. Ústav chemie. *Elektrody* [online]. Február 2010 [cit. 20. februára 2013]. Dostupné na internetu: <http://is.muni.cz/do/rect/el/estud/prif/js11/fyz_chem/web/elektrochem/elektrody.htm>.
- [4] VYTRÁS, K.: *Kapitoly ze současné potenciometrie*. Elektronické skripta. Univerzita Pardubice. Praha (1997)
- [5] VINŠOVÁ, H., ZACHAŘ, P., ZÁRUBA, K.: *Potenciometrické měření pH* [online]. September 2007 [cit. 17. Marca 2013]. Dostupné na World Wide Web: <http://www.vscht.cz/anl/lach1/3_Pot-pH.pdf>.
- [6] EUROCHEM. *Profesional chemistry guide*. [online]. Máj 2011 [cit. 22. marca 2013]. Dostupné na World Wide Web <http://www.eurochem.cz/polavolt/obecne/zaklady/markusova/elektrochem_met/05/princip.htm>.
- [7] OPEKAR, F., JELÍNEK, I., RYCHLOVSKÝ, P., PLZÁK, Z.: *Základní analytická chemie*. Elektronické skripta. Univerzita Karlova v Praze. Nakladatelství Karolínium. Praha (2003).
- [8] VYCHODILOVÁ, Z.: *Vývoj elektrochemické metody pro analýzu PCR amplikonu vybraných genomových sekvencí*, Diplomová práce, Masaryková univerzita Brno, (2011), Dostupná na internetu: <http://is.muni.cz/th/211728/prif_m/Vychodilova_DP.pdf>.
- [9] LUDVÍK, J.: *Voltametrie* [online]. Marec 2009 [cit. 19. apríla 2013]. Dostupné na internetu: <<http://userweb.pedf.cuni.cz/wp/kch/files/2010/10/Voltametrie.pdf>>.
- [10] CUPAL, M.: *Optimalizace elektrodového systému tlustovrstvého elektrochemického senzoru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 56 s. Vedúci diplomovej práce Ing. Jan Prášek, Ph.D..

- [11] KYNCLOVÁ, H.: *Charakterizace nanostrukturovaných elektrod pro elektrochemické biosenzory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. 77 s. Vedúci diplomovej práce doc. Ing. Jaromír Hubálek, Ph.D..
- [12] SKLÁDAL, P.: *Biosenzory*, Elektronické skripta. Masarykova univerzita. Přírodovědecká fakulta. Brno (2002).
- [13] Univerzita Palackého v Olomouci. Přírodovědecká fakulta. *Cyklická voltametrie* [online]. September 2008 [cit. 25. apríla 2013]. Dostupné na internete: <http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka_voltametrie.pdf>.
- [14] GABLECH, I.: *Optimalizace elektrodového systému tlustovrstvého elektrochemického senzoru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. 51 s. Vedúci bakalárskej práce Ing. Jan Prášek, Ph.D..
- [15] SZENDIUCH, I.: *Technologie elektronických obvodu a systému*. GA 102/00/0969. Brno: Nakladatelství Vutium, Brno 2002. 289 s. ISBN: 80-214-2072-3.
- [16] ADÁMEK, M.: *Moderní technologie elektronických obvodů a systému*, Elektronické skripta. Laboratorné cvičenia. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Brno (2011). Dostupné na World Wide Web <http://www.umel.feec.vutbr.cz/METMEL/studijni-pomucky/METMEL_44_L_MMTE_Moderni_tehnologie.pdf>.
- [17] České vysoké učení technické v Praze. *Tlusté vrstvy- tisk, vytvrzení, měření* [online]. Február 2011 [cit. 27. apríla 2013]. Dostupné na internete: <<http://martin.feld.cvut.cz/~pelikano/vyuka/EMT/tlustvrstvy.pdf>>.
- [18] Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav mikroelektroniky. Multimediální výukový systém. *Vrstvové technologie*. [online] [cit. 27. apríla 2013]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.umel.feec.vutbr.cz/~vasko/multimedialni-ucebnice/vrstvove-technologie/>>.
- [19] PIETRIKOVÁ, L.: *Hrubé vrstvy a technologie ich tvorby* [online]. Február 2013 [cit. 10. apríla 2013]. Dostupné na World Wide Web: <https://www.google.cz/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CC8QFjAA&url=http%3A%2F%2Fspz.szm.com%2Fdownload%2Fmat%2Fhrubovrst.doc&ei=UtmfUdqNA4TtOpKVgZAH&usg=AFQjCNG3UO3gVJvsQcTKEgR1BKefF9Vj4g&sig2=HaiTI_9vqNn45p6GOj_NUQ&bvm=bv.47008514,d.bGE>.

- [20] DURAKBASA, N.M., OSANNA, P.H.: *Neistota merania*, [online]. Jún 2005 [cit. 28. apríla 2013]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.kam.sjf.stuba.sk/katedra/publikacie/leonardo/ucebnica/27s.pdf>>.
- [21] Lekárska štatistika. *Meranie a spracovanie výsledkov merania*, [online] August 2007 [cit. 28. apríla 2013]. Dostupné na internete: <http://lekarskastatistika.yw.sk/2_kapitola/chyby_merania/chyby_merania1.html>.
- [22] Analytická chémia. *Zpracování a vyhodnocování analytických dat*, [online]. Máj 2008 [cit. 29. apríla 2013]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.vscht.cz/anl/matejka/ACH2-05-zpracdata.pdf>>.
- [23] MARKECHOVÁ, D., STEHLÍKOVÁ, B., TIRPÁKOVÁ, A.: *Štatistické metódy a ich aplikácie*, Elektronické skripta. Univerzita Konštantína Filozofa v Nitre. Fakulta prírodných vied. Nitra (2011). Dostupné na World Wide Web: <http://www.km.fpv.ukf.sk/upload_publikacie/20120125_143707__1.pdf>.
- [24] BEDAŇOVÁ, I., VEČEREK, V.: *Základy štatistiky pro studující veterinární medicíny a farmacie*. Elektronické skripta. Veterinární a farmaceutická univerzita. Brno (2007).
- [25] OPEKAR, F., JELÍNEK, I., RYCHLOVSKÝ, P.: *Základní analytická chemie pro studenty, pro něž analytická chemie není hlavním studijním oborem*. 1. Vyd. Praha: Karolinum 2002, 201 stran. ISBN 80-246-0553-8.
- [26] RIMARČÍK, M.: *Štatistický navigátor* [online]. November 2010 [cit. 29. apríla 2013]. Dostupné na internete: <<http://rimarcik.com/navigator/och.html>>.
- [27] Ekonomická univerzita v Bratislave. Fakulta hospodárskej informatiky. *Odhady*, [online]. Marec 2006 [cit. 30. apríla 2013]. Dostupné na World Wide West: <<http://www.fhi.sk/files/katedry/ks/odhady.pdf>>.
- [28] Sofe2wiki. *Bodový a intervalový odhad*, [online]. Máj 2010 [cit. 30. apríla 2013]. Dostupné na internete: <http://sofe2.pepiino.cz/wiki/doku.php?id=bodovy_a_intervalovy_odhad>.
- [29] VACEK, J., HAVRAN, L., FOJTA, M.: *Elektrochemická analýza poškodení, hybridizace a dalších interakcí DNA*. Chemické listy 105, 15-26 [online]. Február 2010 [cit. 8. mája 2013]. Dostupné na internete: <http://chemicke-listy.cz/docs/full/2011_01_15-26.pdf>.
- [30] PEMBERTON, R., HART, J.: *Electrochemical behaviour of triclosan at a screen-printed carbon electrode and its voltammetric determination in*

- toothpaste and mouthrinse products*. *Analytica Chimica Acta* 390 (1999) 107-115.
- [31] GE, F., ZHANG, X., ZHANG, Z.: *Simultaneous determination of maltose and glucose using a screen-printed electrode system*. *Biosensors & Bioelectronics* Vol. 13. No. 3-4. Pp. 333-339, 1998.
- [32] HONEYCHURCH, K., HART, J.: *Screen-printed electrochemical sensors for monitoring metal pollutants*. *Trends in Analytical chemistry*, Vol. 22, Nos. 7+8, 2008.
- [33] SHIH, Y., ZEN, J., YANG, H.: *Determination of codeine in urine and drug formulations using a clay-modified screen-printed carbon electrode*. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 29 (2002) 827-833.
- [34] ERLKOTTER, A., KOTTBUS, M., CHEMNITIUS, G.: *Flexible amperometric transducers for biosensors based on a screen printed three electrode system*. *Journal of electroanalytical chemistry* 481 (2000) 82-94.
- [35] KADARA, R., JENKINSON, N., BANKS, C.: *Characterisation of commercially available electrochemical sensing platforms*. Contents lists available at ScienceDirect. *Sensors and Actuators B* 138 (2009) 556-562.
- [36] FANJUL-BOLADO, P., SANTOS, D., ARDISANA, P., PERNIA, A., GARCIA, A.: *Electrochemical characterization of screen-printed and conventional carbon paste electrodes*. ScienceDirect. *Electrochemical Acta* 53 (2008) 3635-3642.
- [37] PING, J., WU, J., WANG, Y., YING, Y.: *Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using high-performance screen-printed graphene electrode*. Contents lists available at SciVerse ScienceDirect. *Biosensors and Bioelectronics* 34 (2012) 70-76.
- [38] MORENO, M., ARRIBAS, A., BERMEJO, E.: *Selective detection of dopamine in the presence of ascorbic acid using carbon nanotube modified screen-printed electrodes*. Contents lists available at ScienceDirect. *Talanta* 80 (2010) 2149-2156.
- [39] PRÁŠEK, J., HUBÁLEK, J.: *LabSensNano. Laboratorium mikrosenzorov a nanotechnologii. Tištěný tříelektrodový systém elektrochemického senzoru* [online]. 2012 [cit. 12. mája 2013]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.umel.feec.vutbr.cz/LabSensNano/products.aspx?id=55>>.