

Novel Screen-Printed Sensors with Chemically Deposited Boron-Doped Diamond Electrode Modified with Gold Nanoparticles for Point-of-Care Testing
(Nové tištěné senzory s chemicky deponovanou borem dopovanou diamantovou elektrodou modifikovanou zlatými nanočásticemi pro point-of-care-testování)

Renáta Šelešovská^a, Oleksandr Matvieiev^a, Kateřina Petříková^a, Marian Vojs^b, Marián Marton^b, Martin Vrška^b, Lenka Janíková^a, and Jaromíra Chýlková^a

^a University of Pardubice, Faculty of Chemical Technology, Institute of Environmental and Chemical Engineering, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic, E-mail: renata.selesovska@upce.cz

^b Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Electrical Engineering and Information Technology, Institute of Electronics and Photonics, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava, Slovak Republic

Abstract

The aim of this work was the investigation of electrochemical properties of new screen-printed sensors (SPE) with chemically deposited boron-doped diamond working electrode (BDDE) modified with gold nanoparticles (AuNPs). Using $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ and dopamine redox probes, these sensors were tested in comparison with bulk un-modified BDDE in a standard arrangement of three-electrode cell and un-modified SP/BDDE. At the same time, the novel sensors were applied for the determination of dopamine and other substances significant from the point of view of environment and human health.

Key words: Screen-printed sensors, Boron-doped diamond electrode, Gold nanoparticles, Electrochemical characterization, Electroanalysis.

Úvod

Jedním z hlavních trendů ve výzkumu v oblasti elektroanalytické chemie je vývoj nových elektrodových materiálů, jejich úprava a modifikace nebo vývoj celých senzorů a inovativních uspořádání elektrochemických cel. Cílem je zvýšení citlivosti a zejména selektivity stanovení biologicky aktivních látek významných jak z hlediska ochrany životního prostředí, tak z hlediska zdraví člověka. Velkou výhodou elektroanalytických metod je možnost miniaturizace a využití v přenosných analyzátoch, což směřuje k vývoji tzv. point-of-care (POC)^{1,2} nástrojů umožňujících analýzy „v místě péče“ například přímo v ordinacích lékařů při terapeutickém monitorování hladiny léčiv a jejich metabolitů v krvi/moči pacientů. Obecně tento pojem zahrnuje možnost analýzy v místě odběru vzorku bez nutnosti transportu do laboratoří (konkrétně v oblasti medicíny, toxikologie, ochrany životního prostředí aj.). V takovém případě jde o vývoj jednoduchých senzorů a jednoduchých metod, které nevyžadují obsluhu kvalifikovaným analytickým chemikem.

Tištěné senzory (SPE) představují jednoduché řešení miniaturizace elektrochemické analýzy. Výhodou SPE je zejména možnost levné výroby velkého počtu senzorů libovolných tvarů a parametrů jednotlivých elektrod, což umožňuje jejich využití jako jednorázových senzorů. Dále je možné provádět analýzy ve velmi malých objemech vzorku (50-100 μl). Podmínkou pro jednorázové senzory je velmi dobrá opakovatelnost jejich přípravy³⁻⁵. Rozhodující vzhledem k vlastnostem SPE je volba vhodné pracovní elektrody. Kombinace zmíněných výhod tištěných senzorů s výjimečnými elektrochemickými vlastnostmi borem dopované diamantové elektrody (BDDE)⁶⁻⁸ představuje perspektivní nástroj pro POC testování^{9,10}. Další možností, jak zvýšit citlivost nebo selektivitu elektrochemických metod je modifikace povrchu běžně používaných pracovních elektrod¹¹, např. nanočásticemi kovů a jejich oxidů, uhlíkovými nanomateriály,

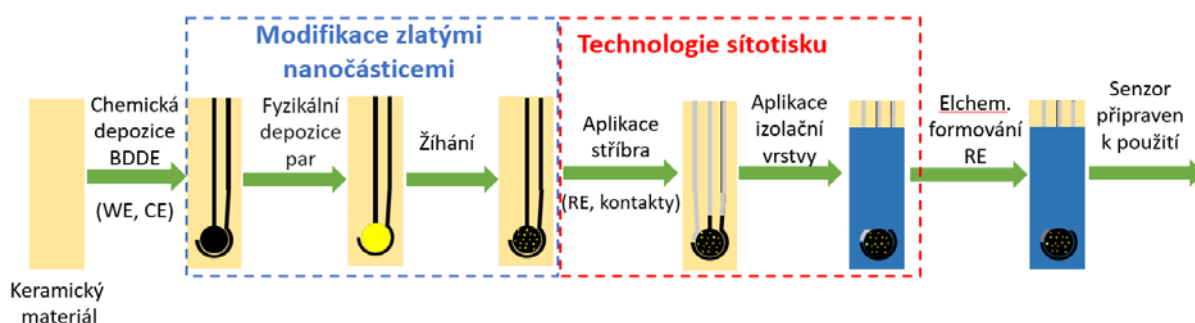
organickými molekulami nebo polymery, či biomolekulami jako jsou různé enzymy nebo DNA. Přehled možných postupů modifikace, nejčastěji používaných modifikátorů a následných aplikací modifikovaných BDDE v elektroanalýze představuje Matvieiev a kol.¹²

Předmětem této práce je studium elektrochemických vlastností a možností aplikace nového laboratorně připraveného tištěného senzoru s pracovní elektrodou z BDD modifikovanou zlatými nanočásticemi (AuNPs).

Experimentální část

Brittonův-Robinsonův pufr (BRB, pH 2-12) byl připravován mícháním kyselé a alkalické složky pod pH-metrem. Kyselou složku tvořil 0,04M roztok H_3PO_4 , H_3BO_3 a CH_3COOH . Alkalickou složkou byl 0,2M NaOH. Roztok KCl (Penta-Švec, Praha) byl připraven rozpuštěním navážky v destilované vodě a roztoky $K_4[Fe(CN)_6]$ a $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ (oba Sigma-Aldrich) byly připraveny rozpuštěním vhodné navážky v roztoku KCl. $1 \times 10^{-3}M$ roztok dopaminu (Sigma-Aldrich) byl připraven rozpuštěním příslušné navážky v destilované vodě. Roztoky s nižší koncentrací byly připravovány ředěním základním elektrolytem.

Pro voltametrická měření byl používán Autolab PGSTAT204 (Metrohm Autolab, Netherlands) vybavený software Nova 2.1. Ve standardním tříelektrodevém uspořádání elektrochemické cely byla jako pracovní elektroda (WE) použita BDDE (BioLogic, aktivní plocha $7,07 \text{ mm}^2$, B/C během depozice 1000 ppm), referentní (RE) byla nasycená argentchloridová elektroda ($Ag/AgCl/KCl(sat.)$) a pomocnou elektrodu (CE) tvořil platinový drátek (obě Monokrystaly, ČR). Dále byly použity laboratorně připravené tištěné senzory SP/BDDE (aktivní plocha $7,07 \text{ mm}^2$, vnitřní průměr 3 mm, B/C 312 500 ppm) tvořené WE a CE z BDD a $Ag/AgCl$ quasi-referentní elektrodou. Postup přípravy tohoto senzoru byl popsán v literatuře¹⁰. Poprvé byly testovány také SP/BDDE modifikované zlatými nanočásticemi (nAu-SP/BDDE) o různé velikosti ($n = 5, 15$ a 50 nm) a porézními nanočásticemi zlata (pAu-SP/BDDE), kdy modifikace byla realizována fyzikální depozicí Au s následným žiháním. Postup přípravy senzoru je uveden na Obr. 1. Pro porovnání byly používány i SP/BDDE modifikované zlatými nanočásticemi elektrochemickou depozicí AuNPs z roztoku $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ o koncentraci 1 mM v 0,5M H_2SO_4 , kdy byly na začátku používány 2 časy depozice 50 a 100 s při potenciálu -200 mV . Tyto podmínky byly převzaty z literatury¹³⁻¹⁶.

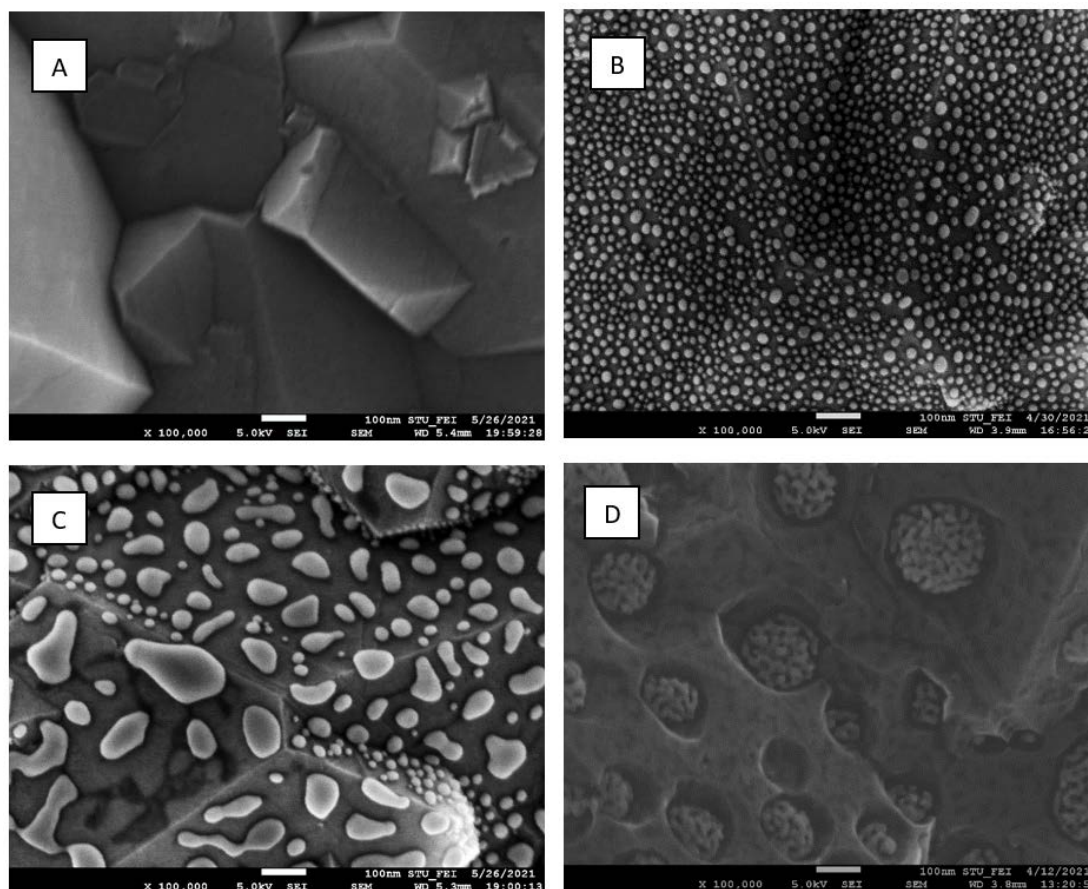


Obr. 1. Schéma výroby SP/BDDE modifikovaných zlatými nanočásticemi; WE – pracovní elektroda, CE – pomocná elektroda, RE – referentní elektroda

Výsledky a diskuse

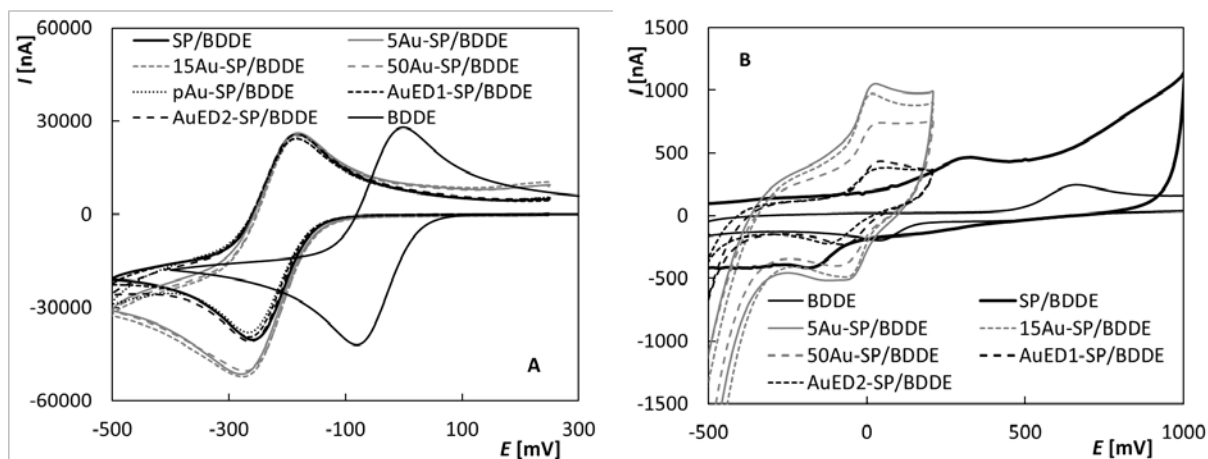
Na obrázku 2 jsou uvedeny příklady snímků ze skenovací elektronové mikroskopie (SEM) zachycující povrch nemodifikované pracovní elektrody SP/BDDE senzoru (A) a vybraných modifikovaných elektrod po fyzikální depozici AuNPs (B-D). Z obrázků je zřejmé, že u všech použitých typů Au-SP/BDDE bylo pokrytí nanočásticemi rovnoměrné po celé ploše elektrody.

Totéž lze říci o elektrodách, jejichž modifikace probíhala elektrochemickou depozicí zlata z roztoku (výsledky nejsou uvedeny).



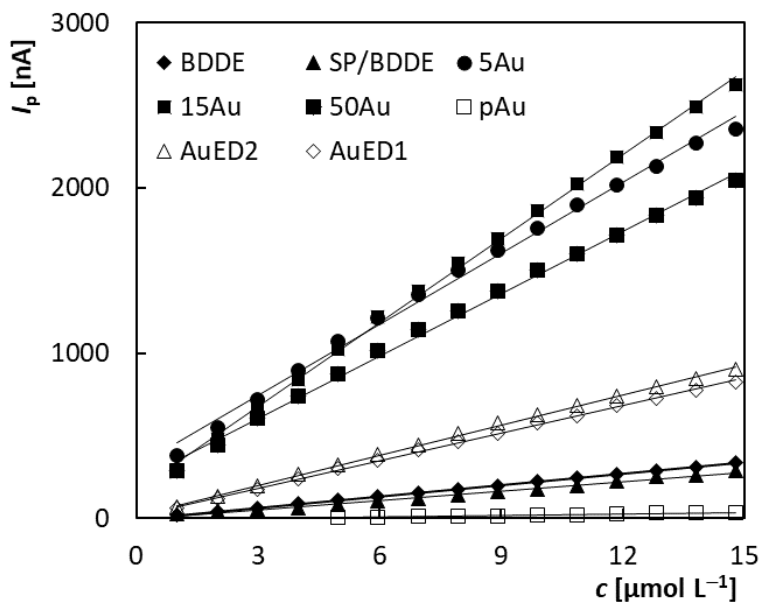
Obr. 2. SEM záznamy povrchu nemodifikované SP/BDDE (A), SP/BDDE modifikované fyzikální depozicí nanočásticemi o velikosti 5 nm (5Au-SP/BDDE, B), 15 nm (15Au-SP/BDDE, C) a porézními AuNPs (pAu-SP/BDDE, D).

Elektrochemické vlastnosti testovaných senzorů byly studovány pomocí cyklické voltametrie (CV) redoxních systémů $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ a dopaminu (DA). Na obrázku 3 jsou uvedeny získané voltametrické křivky pro obě látky zaznamenané na klasické BDDE, SP/BDDE i všech typech testovaných Au-SP/BDDE. Z obrázku je zřejmé, že při práci s SPE senzory došlo k posunu potenciálů naměřených pík směrem k méně pozitivním hodnotám oproti klasickému uspořádání. Bylo experimentálně potvrzeno, že tento posun je způsoben použitím tzv. quazi-referentní elektrody. V případě outer-sphere redoxního markeru $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ byly získány velice podobné voltamogramy (Obr. 3A) svědčící o dobré reversibilitě systému (tj. poměr proudu (I_p) anodického a katodického píku se blíží 1 a rozdíl potenciálů anodického a katodického píku (ΔE_p) se blíží teoretické hodnotě 59 mV) pro všechny testované senzory. Rovněž vypočtené hodnoty zdánlivé rychlostní konstanty (k^0_{app}) byly velice podobné ($2,31 \times 10^{-3}$ - $2,56 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$). Všechny testované elektrody vykazují dobré elektrochemické vlastnosti a poskytují dobře opakovatelné reversibilní signály pro Ru komplex. V případě dopaminu byly zaznamenány velké rozdíly mezi jednotlivými typy senzorů. Z obrázku 3B je zřejmé, že ΔE_p se po modifikaci AuNPs výrazně snížil a nejmenší (60-90 mV) byl pro Au-SP/BDDE modifikované fyzikální depozicí během výroby senzoru. S využitím pAu-SP/BDDE nebyl za daných podmínek zaznamenán žádný odpovídající signál dopaminu.



Obr. 3. Cyklické voltamogramy 2,5mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ v 0,1M KCl (A) a 10µM dopaminu v BRB (pH 5,5) (B) zaznamenané na všech testovaných senzorech ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Dopamin byl rovněž použit jako jeden z modelových analytů pro ověření aplikačních možností modifikovaných senzorů. Pomocí BDDE v klasickém uspořádání byla optimalizována metoda stanovení dopaminu s využitím square wave voltmetrie (SWV) v prostředí BRB o pH 5,5. Na obrázku 4 jsou uvedeny koncentrační závislosti získané pro jednotlivé senzory v rozsahu 1-15 µM. Je zřejmé, že nejvyšší hodnota směrnice byla získána pro 15Au-SP/BDE (169,7) a velice blízká byla i pro ostatní senzory z dané skupiny. Tato hodnota byla téměř 8× vyšší než pro nemodifikované BDDE a SP/BDE. Směrnice pro AuED-SP/BDE byly přibližně 3× vyšší. Nejhorší výsledky byly za daných podmínek zaznamenány pro pAu-SP/BDE, kde dopamin poskytoval velice malé proudové odezvy.



Obr. 4. Závislosti výšky píku na koncentraci dopaminu získané pro všechny testované senzory (SWV, elektrolyt – BRB (pH 5,5), $c_{\text{DA}} = 1,0 \times 10^{-6}$ - $1,5 \times 10^{-5}$ M).

Závěr

V rámci této práce byly studovány elektrochemické vlastnosti a aplikační možnosti nově připraveného tištěného senzoru s chemicky deponovanou BDDE modifikovanou zlatými nanočásticemi. Bylo zjištěno, že s výjimkou pAu-SP/BDE vykazují všechny typy testovaných senzorů lepší elektrochemické vlastnosti než nemodifikované elektrody. V další fázi bude

pozornost zaměřena na konkrétní využití modifikovaných BDDE při analýze biologicky aktivních látek a látek významných z hlediska ochrany životního prostředí. Předmětem zkoumání bude rovněž senzor modifikovaný porézními nanočásticemi Au a možnosti zlepšení získaných výsledků.

Acknowledgements

Tato práce byla vypracována za finanční podpory Grantové agentury ČR (projekt č. 20-01589S), Univerzity Pardubice (projekt č. SGSFChT_2022_001) a Operačního programu Integrovaná infrastruktura pro projekt: Strategický výzkum v oblasti SMART monitoringu, léčby a preventivní ochrany před koronavirem (SARS-CoV-2), Kód ITMS2014+: NFP313011ASS8, spolufinancovaný ze zdrojů Evropského fondu regionálního rozvoje.“

References

1. Crapnell R.D., Dempsey N.C., Sigley E., Tridente A., Banks C. E.: *Microchim. Acta* *189*, 142 (2022).
2. Surucu O., Ozturk E., Kuralay F.: *Electroanalysis* *34*, 148 (2021).
3. Taleat Z., Khoshroo A., Mazloum-Ardakani M.: *Microchim. Acta* *181*, 865 (2014).
4. Li M., Li Y.T., Li D.W., Long Y.T.: *Anal. Chim. Acta* *734*, 31 (2012).
5. Niu X.H., Lan M.B., Zhao H.L., Chen C., Li Y.X., Zhu X.: *Analytical letters* *46*, 2479 (2013).
6. Patel K., Hashimoto K., Fujishima A.: *Denki Kagaku* *60*, 659 (1992).
7. Schwarzova-Peckova K., Vosahlova J., Barek J., Sloufova I., Pavlova E., Petrak V., Zavazalova J.: *Electrochim. Acta* *243*, 170 (2017).
8. Selesovska R., Krankova B., Stepankova M., Martinkova P., Janikova L., Chylkova J., Vojs M.: *J. Electroanal. Chem.* *821*, 2 (2018).
9. Šelešovská R., Navrátil T., Hrdlička V., Michniak P., Hatala M., Vojs M., Marton M., Matvieiev O., Janíková L., Chýlková J.: *Electrochim. Acta* *403*, 139642 (2022).
10. Matvieiev O., Šelešovská R., Vojs M., Marton M., Michniak P., Hrdlička V., Hatala M., Janíková L., Chýlková J., Skopalová J., Cankař P., Navrátil T.: *Biosensors* *12*, 241 (2022).
11. Tanner E.E.L., Compton R.G.: *Electroanalysis* *30*, 1336 (2018).
12. Matvieiev O., Šelešovská R., Janíková L.: *Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A* *27*, 73 (2021).
13. Pungjunun K., Chaiyo S., Jantrahong I., Nantaphol S., Siangproh W., Chailapakul O.: *Microchim Acta* *185*, 324 (2018).
14. Wahyuni W.T., Ivandini T.A., Jiwanti P.K., Saepudin E., Gunlazuardi J., Einaga Y.: *Electrochemistry* *83*, 357 (2015).
15. Bottari F., de Wael K.: *J. Electroanal. Chem.* *801*, 521 (2017).
16. Szunerits S., Boukherroub R.: *C. R. Chim.* *11*, 1004 (2008).