

New screen-printed sensors with chemically deposited boron doped diamond electrode – electrochemical properties and application
(Nové tištěné senzory s chemicky deponovanou borem dopovanou diamantovou elektrodou – elektrochemické vlastnosti a aplikace)

Renáta Šelešovská^a, Oleksandr Matvieiev^a, Marian Vojs^b, Martin Vrška^b and Jaromíra Chýlková^a

^a University of Pardubice, Faculty of chemical technology, Institute of Environmental and Chemical Technology, 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 subject of this work was the investigation of electrochemical properties and application possibilities of new screen-printed sensors (SPE) with chemically deposited boron doped diamond electrode (BDDE). Using conventional redox markers ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ and $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$), these sensors were tested in comparison with bulk BDDE in a standard arrangement and commercially available SPEs based on the evaluation of the parameters of the obtained cyclic voltammograms. At the same time, the new sensors were applied in the determination of a number of bioactive substances important from the point of view of environmental protection or human health (*e.g.*, drugs and pesticides).

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

Úvod

Významným trendem ve vývoji v oblasti současné elektroanalytické chemie je proces miniaturizace. Požadavky související např. s diagnostikou, různými medicínskými aplikacemi nebo monitorováním škodlivých látek v životním prostředí vedou k vývoji miniaturizovaných přenosných elektrochemických systémů a senzorů připravených z alternativních materiálů, které umožní rychlou a levnou analýzu přímo na místě. Technologie sítotisku je osvědčenou metodou pro přípravu jednoduchých tištěných senzorů (SPE, screen-printed electrode) využitelných v praxi. Jejich hlavní výhodou je nízká cena a možnost snadné sériové výroby, což vede k použití ve formě jednorázových senzorů. Velkou roli hraje i jednoduchý a snadno přizpůsobitelný design umožňující aplikaci SPE v přenosných analyzátoch a průtokových systémech¹⁻⁵. Je však třeba zdůraznit, že elektrochemické vlastnosti, a tedy i aplikační možnosti tištěných senzorů závisí zejména na materiálu pracovní elektrody.

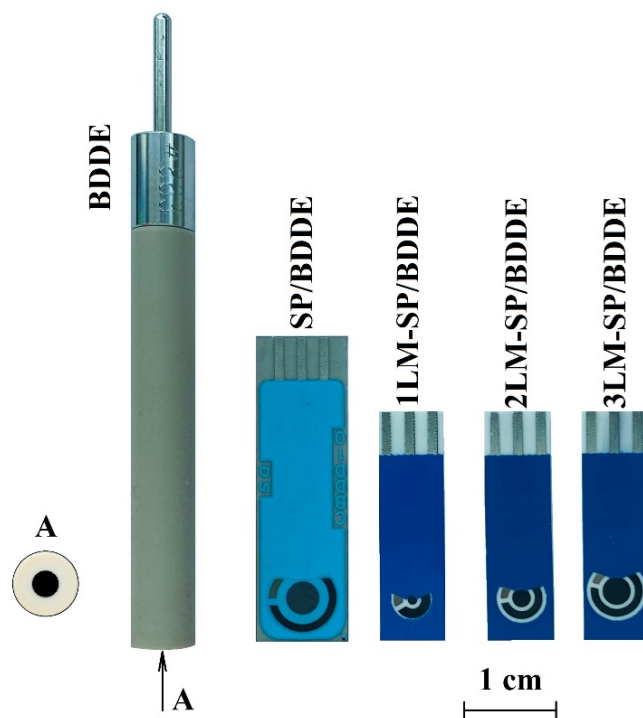
Borem dopovaná diamantová elektroda^{6,7} vykazuje výjimečné elektrochemické vlastnosti jako je široké využitelné potenciálové okno, nízký proud pozadí, nízký šum a vysoká odolnost vůči pasivaci povrchu⁸⁻¹⁰. Proto byla tato elektroda v minulosti aplikována při stanovení celé řady anorganických i organických látek¹¹⁻¹⁴. Vzhledem k jedinečnosti tohoto elektrodového materiálu se nabízí možnost jeho uplatnění v tištěných senzorech. V případě BDDE se ovšem nejedná o SPE v pravém slova smyslu, ale o tištěný senzor s chemicky deponovanou BDDE jako pracovní elektrodou (SP/BDDE).

Předmětem této práce je studium elektrochemických vlastností a možností aplikace nové laboratorně připravené (LM) SP/BDDE.

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. Další roztoky kyselin používané jako elektrolyty byly ředěny z koncentrovaných 65 % HNO_3 , 96 % H_2SO_4 , 70 % HCl a 64.5 % $HClO_4$ (všechny Ing. Petr Švec - PENTA s.r.o., ČR). 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. $1 \times 10^{-3}M$ roztoky analyzovaných látek (lornoxicam, mephenoxalon, atomoxetin a triticonazol, všechny Sigma-Aldrich) byly připraveny rozpuštěním příslušné navážky ve vodě nebo v acetonitrilu a uchovávány v lednici. Roztoky s nižší koncentrací byly připravovány denně čerstvé, a to ředěním základním elektrolytem.

Pro voltametrická měření byl používán Autolab PGSTAT204 (Metrohm Autolab, Netherlands) vybavený softwarem Nova 2.1. Ve standardním tříelektrodovém 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 a pomocnou elektrodu (CE) tvořil platinový drátek (obě Monokrystaly, ČR). Dále byly použity dva typy tištěných senzorů. Prvním byl komerčně dostupný SP/BDDE (DropSens, aktivní plocha $10,17 \text{ mm}^2$, vnitřní průměr 3,6 mm, B/C – výrobce tuto informaci neposkytuje) s WE z BDD, CE z uhlíku a RE ze stříbra. Laboratorně vyrobené LM-SP/BDDE (aktivní plocha 0,785; 3,14 a $7,07 \text{ mm}^2$, vnitřní průměr 1, 2 a 3 mm, B/C 312 500 ppm) byly tvořeny WE a CE z BDD a RE ze stříbra. Všechny testované elektrody jsou uvedeny na Obr. 1.

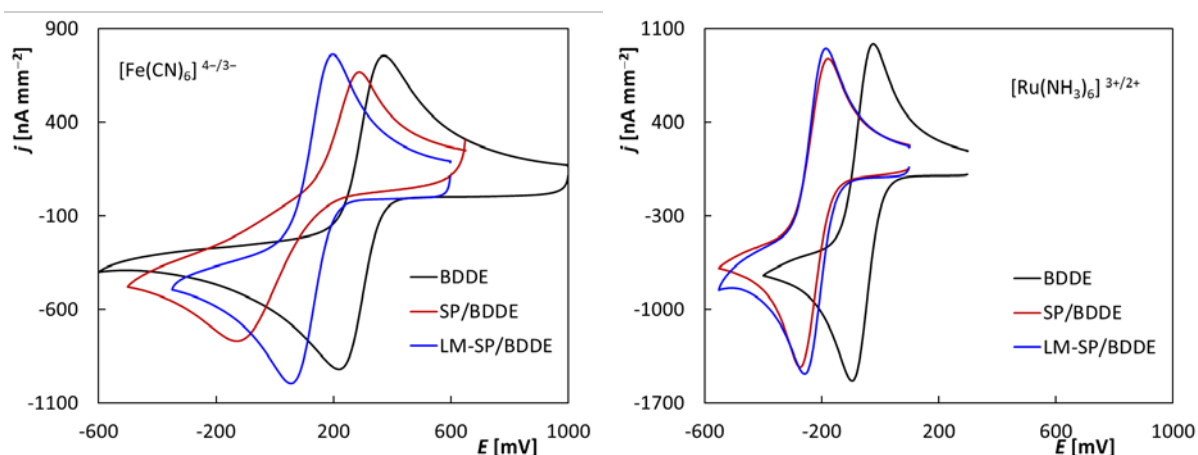


Obr. 1. Přehled testovaných senzorů – klasická BDDE, komerčně dostupná SP/BDDE a laboratorně vyrobené LM-SP/BDDE s různou plochou, resp. průměrem pracovní elektrody.

Výsledky a diskuse

Poté, co byly nově připravené LM-SP/BDDE charakterizovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) a Ramanovy spektrometrie, byly jejich elektrochemické vlastnosti

testovány pomocí cyklické voltametrie (CV) redoxních systémů $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ and $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$. Na Obr. 1 jsou uvedeny získané voltametrické křivky pro obě látky zaznamenané na klasické BDDE i obou typech testovaných tištěných senzorů. Pro přehlednost je uvedena pouze křivka pro LM-SP/BDDE s průměrem 2 mm. V Tabulce I. jsou pak shrnuty parametry těchto křivek pro všechny senzory. Z obrázku je zřejmé, že při práci s SPE senzory došlo k posunu potenciálů pík směrem k méně pozitivním hodnotám oproti klasickému uspořádání s „bulk“ BDDE, což je pravděpodobně způsobeno použitím tzv. pseudo referentní stříbrné elektrody. V případě „outer sphere“ redoxního markeru $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ byly získány velice podobné voltamogramy svědčící o dobré reversibilitě systému (tj. poměr proudové hustoty (j_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. U „inner sphere“ systému $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ byl pozorován zřetelný posun k ireverzibilitě u SP/BDDE, kdy ΔE_p byl pro tento senzor dvojnásobný v porovnání s BDDE a LM-SP/BDDE. V další fázi byly zaznamenány voltamogramy v závislosti na rychlosti polarizace, kdy byly získány lineární závislosti j_p na $v^{1/2}$, což svědčí o difúzně řízené reakci. Tyto výsledky svědčí o velmi dobrých elektrochemických vlastnostech LM-SP/BDDE.



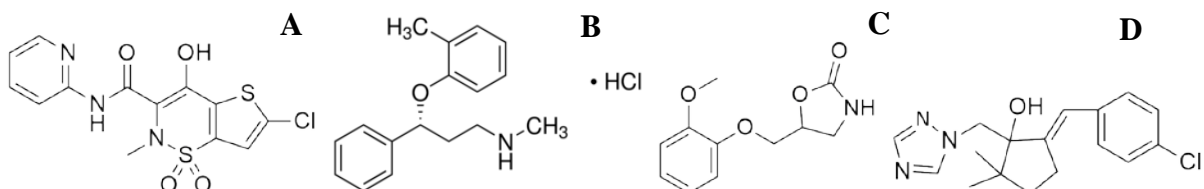
Obr. 2. Cyklické voltamogramy redoxních systémů $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ (A) a $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ (B) zaznamenané na všech testovaných senzorech (CV, elektrolyt – 0,1M KCl, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $c([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}) = 2,5 \text{ mM}$, $c([\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}) = 2,5 \text{ mM}$).

Tabulka I.

Parametry cyklických voltamogramů redoxních systémů $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ a $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$.

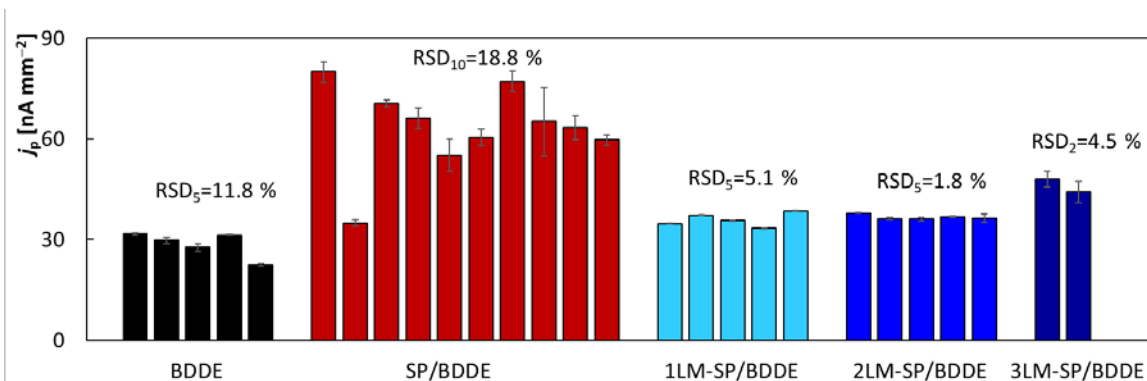
	Elektroda	j_{pa} [nA mm ⁻²]	j_{pc} [nA mm ⁻²]	j_{pa}/j_{pc}	E_{pa} [mV]	E_{pc} [mV]	ΔE_p [mV]
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$	BDDE	857,0	-829,4	1,03	367,3	220,5	146,8
	SP/BDDE	634,1	-535,4	1,18	283,1	-111,7	394,7
	1LM-SP/BDDE	776,9	-665,4	1,17	195,3	18,8	176,5
	2LM-SP/BDDE	873,5	-816,1	1,07	193,3	60,4	132,9
	3LM-SP/BDDE	938,8	-881,6	1,06	187,4	72,3	115,0
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$	BDDE	1283,3	-1266,0	1,01	-47,2	-110,6	63,5
	SP/BDDE	1093,5	-1144,0	0,96	-193,6	-278,9	85,3
	1LM-SP/BDDE	1058,5	-1024,0	1,03	-199,6	-265,1	65,5
	2LM-SP/BDDE	1179,3	-1161,8	1,02	-191,6	-251,2	59,5
	3LM-SP/BDDE	1142,1	-1144,3	1,00	-191,7	-253,1	61,5

Další část práce byla zaměřena na možnosti aplikace LM-SP/BDDE při analýze různých látek. Na Obr. 3. jsou uvedeny strukturální vzorce léčiv lornoxicamu, atomoxetinu a mephenoxalonu a pesticidu triticonazolu. S využitím „bulk“ BDDE byly nejprve vyvinuty metody stanovení těchto látek, které byly převedeny na tištěné senzory a byly vyhodnoceny základní statistické parametry jako lineární dynamický rozsah (*LDR*), mez detekce (*LOD*) a stanovitelnosti (*LOQ*). Poté byly analyzovány jak modelové roztoky, tak reálné farmaceutické nebo pesticidní přípravky. Z výsledků vyplývá, že všechny testované senzory umožňují dosažení srovnatelných hodnot *LOD*, resp. *LOQ*, ale LM-SP/BDDE vykazuje obvykle nejširší *LDR*. Ve všech případech byly získány správné a velmi dobře opakovatelné (*RSD* < 3 %) výsledky stanovení.



Obr. 3. Strukturální vzorce lornoxicamu (A), atomoxetinu (B), mephenoxalonu (C) a triticonazolu (D).

Často zmiňovaným problémem tištěných senzorů je opakovatelnost a reprodukovatelnost měření, resp. samotných senzorů. Proto byla poslední část práce zaměřena na tyto parametry. Nejprve byla testována opakovatelnost měření na jednom senzoru. Pro každou výše zmíněnou látku bylo změřeno vždy 11 opakovaných měření při jedné koncentraci analytu na každém senzoru a z vyhodnocených výšek píku byla vypočtena hodnota relativní směrodatné odchylky, která se pohybovala vždy do 5 % (chybové úsečky u sloupců v Obr. 4 pro lornoxicam). Na základě dlouhodobějších studií pak bylo zjištěno, že oba typy tištěných senzorů mohou být bez problémů používány opakovaně, a to i několik týdnů, resp. měsíců, a jejich odezva se v podstatě nemění. Na druhou stranu se v souvislosti s tištěnými senzory obvykle hovoří o možnosti jednorázového použití a v takovém případě je nezbytné, aby byly proudové odezvy analyzovaných látek na jednotlivých kusech senzoru reprodukovatelné. Jinými slovy, aby byly produkované senzory reprodukovatelné. Proto byly měřeny signály výše uvedených látek opakovaně rovněž na více kusech jednotlivých typů testovaných senzorů. Pro ilustraci jsou výsledky získané pro lornoxicam shrnuty v Obr. 4., kde jednotlivé sloupce představují proudovou hustotu píku analytu na jedné konkrétní elektrodě. Z obrázku je evidentní, že nejlepší reprodukovatelnost byla získána pro LM-SP/BDDE ($RSD \leq 5\%$). Současně bylo zjištěno, že na SP/BDDE docházelo k významným změnám potenciálu oxidačních píků látek mezi jednotlivými kusy senzoru, např. pro lornoxicam se E_p pohyboval v rozsahu od 300 do 600 mV. Na „bulk“ BDDE a LM-SP/BDDE k posunu potenciálu nedocházelo.



Obr. 4. Reprodukovatelnost a opakovatelnost měření LRX na jednotlivých testovaných typech senzorů (DPV, elektrolyt – BRB (pH 3), $c_{L RX} = 1,0 \times 10^{-5}$ M).

Závěr

V rámci této práce byly studovány elektrochemické vlastnosti a aplikační možnosti nově připraveného tištěného senzoru s chemicky deponovanou BDDE jako pracovní elektrodou. Na základě studií provedených na běžně používaných redoxních systémech a vybraných analytech ze skupiny léčiv a pesticidů lze říci, že tyto nové senzory mají velice dobré elektrochemické vlastnosti srovnatelné nebo lepší než BDDE použitá v klasickém uspořádání nebo komerčně dostupný tištěný senzor. Velkou výhodou je, že poskytují velice dobře opakovatelné a reprodukovatelné výsledky a mohou být používány jak opakovaně pro dlouhodobé studie na jednom senzoru, tak jako jednorázové senzory.

Acknowledgements

Tato práce byla vypracována za finanční podpory Grantové agentury ČR (projekt č. 20-01589S), Univerzity Pardubice (projekt č. SGSFChT_2021_003), projektu agentúry APVV (APVV-16-0124) a VEGA grantu č. 1/0554/20.

References

1. Li M., Li Y.T., Li D.W., Long Y.T.: *Anal. Chim. Acta* **734**, 31 (2012).
2. Taleat Z., Khoshroo A., Mazloum-Ardakani M.: *Microchim. Acta* **181**, 865 (2014).
3. Barton J., Garcia M.B.G., Santos D.H., Fanjul-Bolado P., Ribotti A., McCaul M., Diamond D., Magni P.: *Microchim. Acta* **183**, 503 (2016).
4. Beitollahi H., Mohammadi S.Z., Safaei M., Tajik S.: *Anal. Met.* **12**, 1547 (2020).
5. Pohanka M.: *Int. J. Electrochem. Sci.* **15**, 11024 (2020).
6. Patel K., Hashimoto K., Fujishima A.: *Denki Kagaku* **60**, 659 (1992).
7. Swain G.M., Anderson A.B., Angus J.C.: *MRS Bull.* **23**, 56 (1998).
8. Luong J.H.T., Male K.B., Glennon J.D.: *Analyst* **134**, 1965 (2009).
9. Schwarzova-Peckova K., Vosahlova J., Barek J., Sloufova I., Pavlova E., Petrak V., Zavazalova J.: *Electrochim. Acta* **243**, 170 (2017).
10. Selesovska R., Krankova B., Stepankova M., Martinkova P., Janikova L., Chylkova J., Vojs M.: *J. Electroanal. Chem.* **821**, 2 (2018).
11. Peckova K., Musilova J., Barek J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* **39**, 148 (2009).
12. Baluchova S., Danhel A., Dejmekova H., Ostatna V., Fojta M., Schwarzova-Peckova K.: *Anal. Chim. Acta* **1077**, 30 (2019).
13. Selesovska R., Herynkova M., Skopalova J., Keliskova-Martinkova P., Janikova L., Cankar P., Bednar P., Chylkova J.: *Electroanalysis* **31**, 363 (2019).
14. Selesovska R., Hlobenova F., Skopalova J., Cankar P., Janikova L., Chylkova J.: *J. Electroanal. Chem.* **858**, 113855 (2020).