

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
Katedra analytické chemie

Výběr vhodného polymerního materiálu pro
laboratorní přípravu vodivých uhlíkových inkoustů

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

AUTOR PRÁCE: Jan Šrámek
VEDOUcí PRÁCE: Ing. Milan Sýs, PhD.

2017

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
Department of Analytical Chemistry

Selection of polymer material for laboratory
preparation of conductive carbon inks

BACHELOR THESIS

AUTHOR: Jan Šrámek

SUPERVISOR: Ing. Milan Sýs, PhD.

2017

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jan Šrámek**
Osobní číslo: **C13157**
Studijní program: **B2830 Farmakochemie a medicínální materiály**
Studijní obor: **Farmakochemie a medicínální materiály**
Název tématu: **Výběr vhodného polymerního materiálu pro laboratorní přípravu vodivých uhlíkových inkoustů**
Zadávající katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Z dostupné literatury vypracujte rešerši týkající se tištěných uhlíkových elektrod používaných v elektroanalýze. Pokuste se vysvětlit jednotlivé laboratorní přístupy vyvinuté pro přípravu vodivých inkoustů společně s možnostmi jejich tisknutí na nejrůznější elektrodové substráty. Popište elektrochemické techniky, které se používají pro charakterizaci takto připravených elektrod. Vaši bakalářskou práci prosím obohaťte o přehled komerčních tištěných elektrod, popřípadě použijte patřičné tabulky s ilustracemi.
2. V experimentální části se zaměřte především na výběr vhodných pojiv, grafitových prášků a organických rozpouštědel nezbytných pro přípravu vodivých inkoustů. Poté vámi zhotovené elektrody charakterisujte měřením fyzikálně chemických a elektrochemických vlastností.
3. . Výsledky zpracujte formou závěrečné zprávy.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Všechna dostupná chemická literatura.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Milan Sýs, Ph.D.**
Katedra analytické chemie

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Jitka Klikarová**
Katedra analytické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2017**
Termín odevzdání bakalářské práce: **3. července 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2017

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne

Šrámek Jan

Poděkování

Rád bych chtěl tímto poděkovat všem, kteří mě nejenom během tvorby bakalářské práce, ale po dobu celého studia podporovali a dodávali potřebnou sílu k úspěšnému dokončení studia. Taktéž bych chtěl poděkovat Ing. Milanu Sýsovi, PhD. za vstřícnost při konzultacích, cenné rady a především za čas, který mi věnoval. Patřičné poděkování náleží rodičům, protože bez jejich finanční podpory bych nebyl schopen studia.

Anotace

Cílem této bakalářské práce bylo zjistit, který z vybraných polymerních materiálů vykazuje optimální vlastnosti a lze ho považovat za nejvhodnější k přípravě vodivých uhlíkových inkoustů, ze kterých je možno následně připravit tištěné uhlíkové elektrody. V teoretické části jsou detailně popsány hlavní komponenty uhlíkového inkoustu a s tím spojená jeho výroba. Nedílnou součástí jsou informace týkající se tištěných uhlíkových elektrod, respektive seznámení s laboratorní přípravou, komerčními elektrodami a aplikací v elektrochemických analýzách. Experimentální část byla věnována popisu přípravy a následnému testování elektrod lišících se svým složením. Naměřeny byly ohmické odpory, mechanické a elektrochemické vlastnosti a stabilita elektrod v organických rozpouštědlech. Obdržené výsledky byly na závěr konfrontovány s komerční tištěnou elektrodou.

Klíčová slova

Uhlíkový inkoust; tištěná uhlíková elektroda; pojivo; cyklická voltametrie.

Annotation

The aim of this bachelor thesis was to select suitable elected polymer materials showing optimum properties and it can be used for the preparation of conductive carbon inks necessary for subsequent preparation of the screen-printed carbon electrodes. The theoretic part describes in details the main components of carbon inks and their laboratory preparation.

There are shown also information about screen-printed carbon electrodes, respectively their laboratory preparation and applications in electrochemical analyzes. Unlike this, the experimental part was focused on description of laboratory preparation and testing of screen-printed carbon electrodes differing in their composition. Ohmic resistance, mechanical, electrochemical properties, and electrode stability in organic solvents were tested. Results obtained herein were compared with the properties characterized chosen conventional electrode.

Keywords

Carbon ink; screen-printed carbon electrode; binder; cyclic voltammetry.

OBSAH

Seznam ilustrací a tabulek	11
Seznam použitých zkratk	12
Úvod.....	13
TEORETICKÁ ČÁST	14
1. Vodivé uhlíkové inkousty	14
1.1. Charakteristika uhlíkových inkoustů.....	14
1.1.1. Složení uhlíkových inkoustů	15
1.1.1.1. Nemodifikované uhlíkové inkousty	15
1.1.1.2. Modifikované uhlíkové inkousty	15
1.1.2. Příprava uhlíkových past	16
1.1.3. Příprava uhlíkových inkoustů.....	17
1.1.3.1. Typy uhlíků.....	17
1.1.3.1.1 Uhlíkové nanočástice	18
1.1.3.2. Pojiva	19
1.1.4. Fyzikální vlastnosti uhlíkových inkoustů.....	20
1.1.5. Skladování uhlíkových inkoustů	22
2. Tištěné uhlíkové elektrody.....	22
2.1. Laboratorní příprava tištěných elektrod	22
2.1.1. Elektrodové substráty	23
2.1.2. Způsoby tištění vodivých inkoustů.....	24
2.1.3. Podmínky při vytvrnutí inkoustů.....	25
2.1.4. Elektrochemická charakterizace tištěných elektrod	25
2.2. Komerční tištěné uhlíkové elektrody	26
2.2.1. Přehled komerčních tištěných uhlíkových elektrod	26
2.2.2. Přednosti a nedostatky komerčních elektrod	27
2.3. Aplikace tištěných elektrod v elektrochemické analýze	28
2.3.1. Katalytické biosenzory	28
2.3.2. Analýza těžkých kovů	29
2.3.3. Titrace.....	30
2.3.4. Další příklady využití	30
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
3. Příprava a charakterizace uhlíkových inkoustů	31

3.1. Potřebné komponenty k přípravě uhlíkových inkoustů	31
3.2. Použité chemikálie	31
3.3. Přístrojové vybavení.....	31
3.3.1. Komerční tištěná uhlíková elektroda.....	32
3.4. Použité elektrochemické techniky.....	32
3.4.1. Použitý elektrolyt.....	32
3.4.2. Parametry cyklické voltametrie	32
3.5. Laboratorní příprava tištěných uhlíkových elektrod	32
3.5.1. Vlastní příprava inkoustů	33
3.5.2. Způsoby tisknutí	34
3.5.2.1. Manuální tisk	34
3.5.2.2. Mechanické tisknutí	35
3.5.3. Vytvrzení natisknuté vrstvy.....	36
3.6. Charakterizace natištěných elektrod	36
3.6.1. Základní popis natištěných vrstev.....	36
3.6.2. Ohmické odpory vytvrzených inkoustů.....	36
3.6.3. Stabilita natisknutých vrstev	38
3.6.4. Elektrochemická charakterizace tištěných elektrod.....	40
4. Závěr	43
5. Reference	45

Seznam ilustrací a tabulek

Obr. 1. Uhlíková tištěná elektroda.	14
Obr. 2. Třecí miska obsahující inkoust a uhlíkovou pastu	17
Obr. 3. SEM snímek spektroskopického uhlíkového prášku , sklovitého uhlíku.....	18
Obr. 4 Krystalová struktura grafenu , jednotěnné nanotrubic, fullerenu	19
Obr. 5. Strukturní a 3D vzorce PDMS, PVC, PST	20
Obr. 6. Závislost ohmického odporu uhlíkové pasty (CR-5 a parafinový olej) na množství použitého pojiva.....	21
Obr. 7. Tištěná uhlíková elektroda - tříelektrodivý systém.....	22
Obr. 8. Tištěná uhlíková elektroda - jednoelektrodivý systém.	23
Obr. 9. Schématické znázornění sítotiskového procesu	24
Obr. 10. SPCE společnosti PINE Research, Nanoshel, Zensor R&D a BVT Technologies Corporation	27
Obr. 11. SPCE na spodním prádle	29
Obr. 12. Lékovka s uhlíkovým inkoustem obsahující PVC.....	34
Obr. 13. Manuální způsob přípravy uhlíkových tištěných elektrod.....	35
Obr. 14. Ohmické odpory připravených SPCEs a komerční SPCE.....	37
Obr. 15 SPCE na bázi PVC a SO.....	39
Obr. 16. Porovnání připravených tištěných elektrod.	41
Tab. 1. Výrobci tištěných uhlíkových elektrod.....	26
Tab. 2. Použité pojiva a patřičná rozpouštědla.	33
Tab. 3. Stabilita SPCEs vůči vybraným organickým rozpouštědlům.	38
Tab. 4. Porovnání jednotlivých typů elektrod pomocí $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	42

Seznam použitých zkratek

AlN	nitrid hlinitý
Al ₂ O ₃	oxid hlinitý
BeO	oxid berylnatý
BiF ₃	fluorid bismutitý
Bi(NO ₃) ₃	dusičnan bismutitý
CI	uhlíkový inkoust
CPE	uhlíková pastová elektroda
CV	cyklická voltametrie
E_p^a	anodický potenciál
E_p^c	katodický potenciál
FIA	průtoková injekční analýza
I	elektrický proud
I_p^a	anodický proud
I_p^c	katodický proud
j	proudová hustota
PDMS	polydimethylsiloxan
PE	polyetylen
PF	parafilm
PP	polypropylen
PST	polystyren
PTFE	polytetrafluoretylen
PVC	polyvinylchlorid
PW	parafínový vosk
R	ohmický odpor
SIA	sekvenční injekční analýza
SO	silikonový olej
SPCE	uhlíková tištěná elektroda

Úvod

Uhlíkové elektrodové materiály představují velmi častý typ pracovních elektrod používaných při voltametrických analýzách. Jako jeden z těchto příkladů lze považovat uhlíkové tištěné elektrody, které postupně nacházejí široké uplatnění společně s kovovými elektrodami. Velkou výhodou těchto materiálů je šetrnost k životnímu prostředí, nízké pořizovací náklady a schopnost miniaturizace. Z důvodu jejich nabývajících popularity se tištěné elektrody staly rovněž předmětem mého zájmu. Jejich laboratorní příprava a následná charakterizace je podrobně popsána v experimentální části.

Proces výroby tištěných elektrod je snadno regulovatelný, kdy volba jednotlivých komponent zabezpečuje unikátnost elektrody. Lze zvolit typ pojiva, organického rozpouštědla a uhlíkového prášku, které po důkladné homogenizaci dávají vzniknout vodivému uhlíkovému inkoustu. Právě cílenou volbou jednotlivých komponent lze dosáhnout odlišných vlastností finálních tištěných elektrod, čehož bylo využito v této bakalářské práci. Pět zcela odlišných polymerních pojiv bylo vybráno pro přípravu odpovídajících tištěných elektrod. Výsledné elektrody byly následně testovány a obdržené výsledky porovnány s komerční elektrodou. Cílem práce bylo zjistit, který z těchto polymerů vykazuje srovnatelné či lepší elektrochemické vlastnosti nežli již zmíněná komerční elektroda.

Tuto bakalářskou práci je nutno bez pochybností chápat jako počáteční krok ve vývoji vodivých inkoustů. Zde stojí za zmínku uvést, že složení komerčních uhlíkových inkoustů je často zahaleno výrobním tajemstvím a ne vždy z nich zhotovené elektrody splňují očekávání. Někdy se může stát, že jsou zcela nevhodné pro určitý typ analýz. Vlastní přípravou lze pak tedy připravit elektrody takzvaně šité na míru.

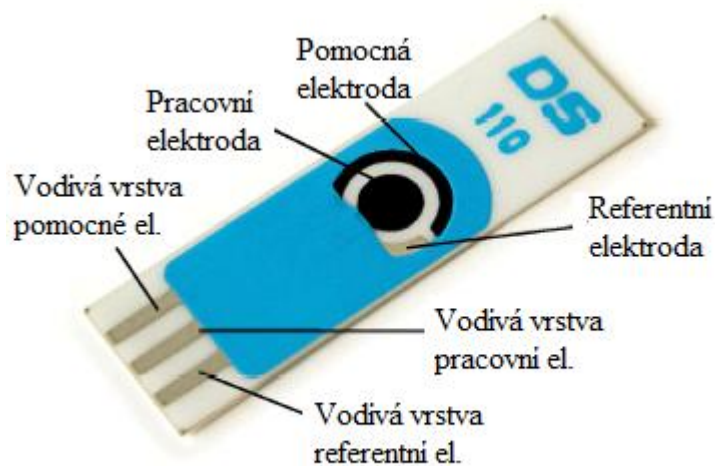
TEORETICKÁ ČÁST

1. Vodivé uhlíkové inkousty

1.1. Charakteristika uhlíkových inkoustů

V průběhu posledních let se uhlíkový inkoust (*Carbon ink*; CI) stal jedním z nejoblíbenějších vodivých materiálů k výrobě tištěných uhlíkových elektrod (*Screen printed carbon electrode*; SPCE), které tvoří základní část sofistikovaných senzorů. Jejich postavení v analýze obecně je nepochybně dáno výsledkem optimální konstelace elektrochemických a fyzikálně-chemických vlastností uhlíku [1,2].

Precizní příprava CI představuje nezbytný krok při výrobě SPCE. Obr 1. zobrazuje tříelektrovou SPCE zhotovenou společností DropSens. Jednotlivé elektrody se tisknou sítotiskovou technologií na keramickou platformu opatřenou vodivými kontakty.



Obr. 1. Uhlíková tištěná elektroda [3].

Běžné typy SPCEs jsou pevné, vodivé a inertní elektrodové materiály. Ty lze jednoduše rozdělit do dvou skupin, a to na nemodifikované SPCE (uhlíkový prášek a pojivo) a modifikované SPCE (uhlíkový prášek, pojivo a specifická komponenta). Zmíněné komponenty potom určují finální vlastnosti konkrétní SPCE. Mezi základní parametry SPCEs patří nízké proudové pozadí, poměrně široké potenciálové okno, jednoduchá manipulace, nízké náklady na výrobu či jednorázové použití [4,5].

Tyto převážně pracovní elektrody se hojně využívají především ve voltametriích stanoveních. Na tomto místě je nutno zmínit, že SPCEs našly své uplatnění i v amperometrii, coulometrii a potenciometrii [6].

1.1.1. Složení uhlíkových inkoustů

CI obsahuje pojivo, které se rozpouští v předem stanoveném rozpouštědle a grafitový prášek o velikosti částic v řádech jednotek μm . V ojedinělých případech mohou být do směsi přidána aditiva, která ovlivňují výsledné vlastnosti CI (např. dobu tvrdnutí, viskozitu) [1,2,7].

Každý CI je jedinečný svými vlastnostmi, které analytik ovlivní zvoleným typem grafitových částic, pojiva, jejich vzájemným poměrem ve směsi a následným zpracováním. Z toho vyplývá, že každá tištěná elektroda představuje unikát [8]. Profesionální technologii tvorby a následného tištění CI lze docílit téměř identických SPCEs.

1.1.1.1. Nemodifikované uhlíkové inkousty

Veškeré nemodifikované CIs lze klasifikovat jako binární směsi připravené z uhlíkového prášku a pojiva. Tyto dvě komponenty spolu úzce souvisí, jelikož pojivo absorbuje uhlíkový prášek a rovnoměrně ho rozptyluje ve směsi.

V minulosti byl výběr hlavních složek pro přípravu CIs spíše monotónní a ve skutečnosti neexistoval důvod hledat nové alternativní materiály, jelikož vlastnosti běžně užívaných CIs byly pro většinu aplikací uspokojivé. Nicméně i v této oblasti přinesly poslední roky některé zajímavé inovace [9].

1.1.1.2. Modifikované uhlíkové inkousty

CI lze modifikovat biologickými nebo lipofilními materiály a povrchově aktivními substancemi [5]. Modifikátor lze rozpustit v pojivu nebo přimísit k CI během homogenizace. Alternativní metodou je nasycení uhlíkového prášku roztokem modifikátoru. Následuje odpaření rozpouštědla za zisku modifikátorem impregnovaného uhlíkového prášku. Objev schopnosti modifikace CI představuje nejvýznamnější milník v jejich historii.

Nejzásadnější modifikace byla realizována v 80. letech 20. století, kdy byly grafitové částice impregnovány diacetyldioximem. Jednalo se o první pokus, při němž klasické analytické činidlo sloužilo jako selektivní modifikátor. Od tohoto zlomu počet publikací týkajících se modifikovaných CIs začal exponenciálně růst. Největší ohlas zažily enzymy modifikované CIs, jež umožňují sledovat některé enzymaticky katalyzované reakce biologicky aktivních látek. Prvně byl zhotoven CI obsahující enzym glukózaoxidázu. Takto připravený CI tvoří pracovní elektrodu glukometru, uplatňovanou pro ampérometrickou detekci glukózy v krvi [2,9].

Existuje velké kvantum chemických modifikátorů, především se jedná o komplexní sloučeniny (diacetyldioxim), činidla s katalytickým účinkem, povrchově aktivní látky, činidla pro párování iontů a huminové látky. Poslední zmíněné huminy jsou černé polymerní látky zcela nerozpustné ve vodě. Jako modifikátor biologického původu se nejčastěji používá již zmíněná glukózaoxidáza, polyfenoloxidáza nebo alkoholdehydrogenáza [2].

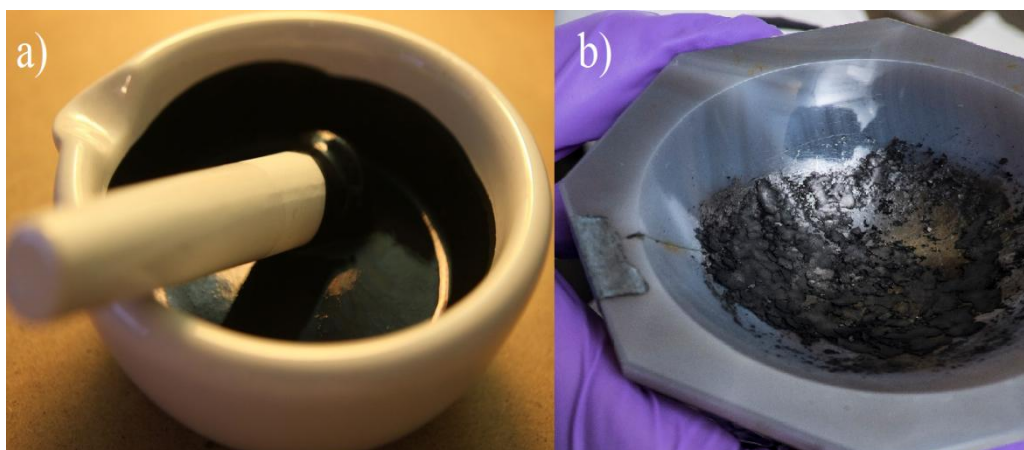
1.1.2. Příprava uhlíkových past

V této části bakalářské práce bych rád zmínil také nemodifikované uhlíkové pasty, které představují heterogenní elektrodový materiál u pastových elektrod. Principiálně se velmi blízce podobají nemodifikovaným CI (viz. Obr. 2a). S jistou nadsázkou lze konstatovat, že u past se využívají méně viskózní pojiva spíše připomínající oleje či tuky. U vodivých CI se nejčastěji používají polymerní materiály.

U pastových uhlíkových elektrod (CPE) lze uhlíkový prášek a pojivovou kapalinu jednoduše homogenizovat v třecí misce pomocí tloučku. Ve většině případů stačí použít běžně dostupnou porcelánovou misku. Některé odborné zdroje preferují užití achátové třecí misky z důvodu předejití případné kontaminace uhlíkové pasty s porcelánovými částicemi z hrubé stěny. Nejpodstatnějším krokem celé přípravy bývá odborné provedení homogenizace.

Uhlíkový prášek a pojivová kapalina se nejprve opatrně promíchávají skleněnou tyčinkou v třecí misce. Po dosažení žádané konzistence se směs intenzivně tře tloučkem po dobu několika minut. Konzistentní směs se pravidelně stírá špachtlí ze stěny třecí misky tak, aby bylo dosaženo co nejdůkladnější homogenizace (viz. Obr. 2b). Doporučuje se opakovat tento postup několikrát. Doba práce se liší v závislosti na typu uhlíku.

Z elektrochemického hlediska mají CPEs velmi podobné vlastnosti jako SPCEs. Na rozdíl od ryze pevných SPCEs je nutno zmínit, že CPEs mohou využívat přítomnosti lipofilního pojiva v řadě extraktivních analýz. Nevýhodou je nestabilní konzistence v průtočných systémech, kde pevné elektrody dominují [6].



Obr. 2. Třecí miska obsahující inkoust (a) a uhlíkovou pastu (b) [10,11].

1.1.3. Příprava uhlíkových inkoustů

Prvně musí analytik zvolit komponenty k přípravě CI, respektive vhodný typ uhlíkového prášku a pojiva. Jako pojiva se nejčastěji používají polymerní látky, jež musí být rozpuštěny v příslušném rozpouštědle. Po úplném rozpuštění pojiva a vzniku homogenní směsi se k pojivové kapalině přidává uhlíkový prášek.

Uhlíkový prášek se přidává po malých dávkách a za stálého míchání. Teprve po úplném rozpuštění přidané dávky lze do směsi přimísit další dávku. Rozpuštění se doporučuje provádět na magnetické míchačce, kde lze regulovat potřebné otáčky k rozpuštění uhlíkového prášku. Takto vzniklý CI bývá skladován v chladném prostředí bez přístupu kyslíku.

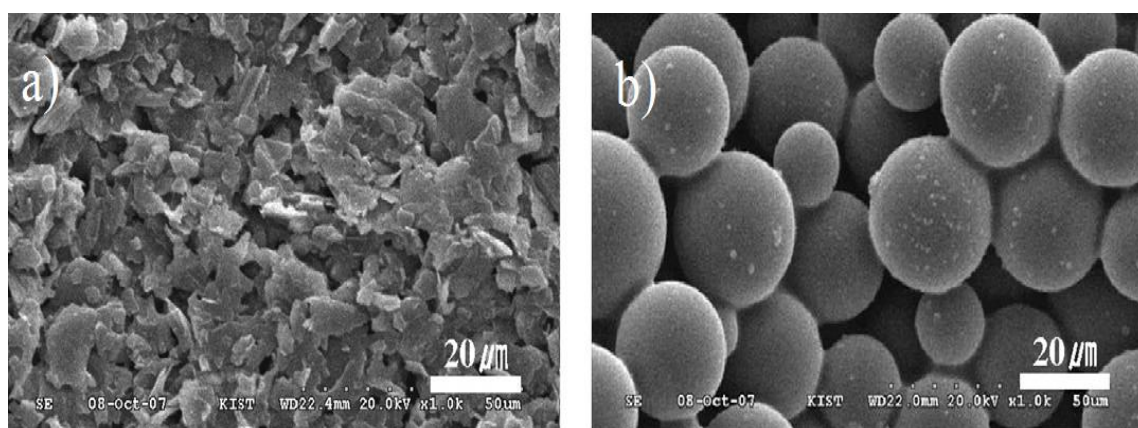
1.1.3.1. Typy uhlíků

Uhlíkový prášek, jakožto jedna z hlavních složek CIs, zajišťuje správnou funkci SPCEs. Nejčastěji se používá chemicky čistý uhlíkový prášek o velikosti částic 5 - 20 μm . Pokud není k dispozici uhlíkový prášek, lze ho nahradit acetylenovými sazemi, sklovitým uhlíkem, uhlíkovými nanočásticemi, sazemi a uhlím (koks), práškovým diamantem přírodního i syntetického původu či porézní uhlíkovou pěnou. Zvolený typ a kvalita použitého uhlíkového prášku určují výsledné vlastnosti CI [2].

Před použitím se nedoporučuje upravovat uhlíkový prášek, jelikož postupy zaměřené na snížení absorpčních schopností se jeví jako příliš složité ve srovnání s jejich přínosem. Efektivnější je provést zkušební experimenty s nově připravenými CIs, které odhalují nadměrnou absorpci některých uhlíkových prášků. Dle požadavků lze popřípadě vybrat

některé komerčně dostupné uhlíkové prášky se speciálně upraveným povrchem vykazujícím pouze zanedbatelnou absorpční schopnost [2,9].

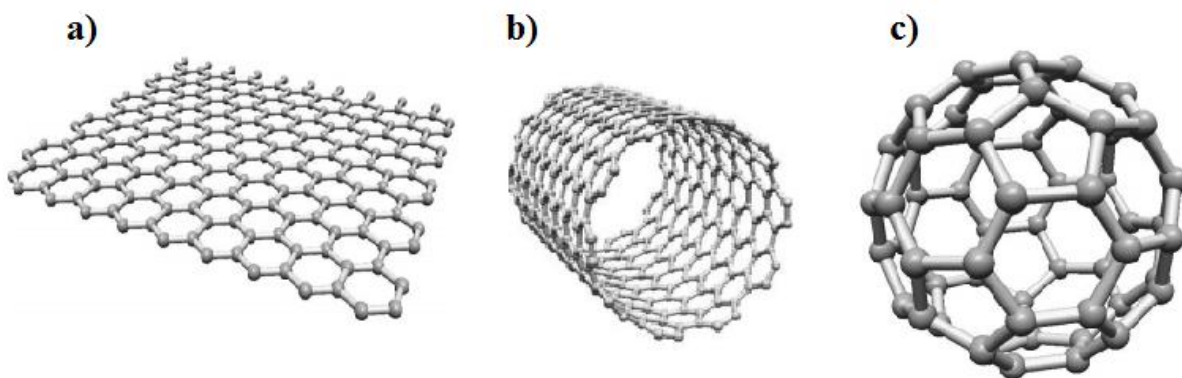
Uhlíkové prášky jsou běžně dostupné na trhu pod názvem spektroskopické grafity (viz. Obr. 3a) s velmi dobrou kvalitou, které distribuují renomované společnosti jako např. Sigma-Aldrich, Fluka, Riedel-de Haen. Na americkém trhu působí především firma Acheson. Ve střední Evropě dominuje německá firma Ringsdorff Werke Ltd. se svým "RW-B" spektroskopickým práškovým grafitem krystalické struktury s průměrem částic 5-10 μm . Sklovitý uhlík "Sigradur K a G" distribuuje německá firma HTW (viz. Obr. 3b). Vyráběn je tepelnou degradací zesíťovaných pryskyřic při teplotě 1000 $^{\circ}\text{C}$ (*Sig. K*) nebo 2200 $^{\circ}\text{C}$ (*Sig. G*). Sigradur K má vyšší tvrdost a hustotu ve srovnání se Sigradurem G, ten vykazuje zvýšenou stabilitu vůči silným oxidačním činidlům. V České republice produkuje uhlíkový prášek Graphite Týn (Týn nad Vltavou) a také Tesla Lanškroun, která vyrábí uhlíkový prášek typu "CR-2" nebo "CR-5" [5,6,9].



Obr. 3. SEM snímek spektroskopického uhlíkového prášku (a), sklovitého uhlíku (b) [12].

1.1.3.1.1 Uhlíkové nanočástice

Uhlíkové nanočástice představují slibný materiál použitelný k výrobě elektrochemických senzorů. Ty se dělí dále dle struktury na grafen, uhlíkové nanotrubičky a fullereny. K výrobě elektrod se nejhojněji používají uhlíkové nanotrubičky, jež lze charakterizovat jako elastické, tepelně odolné a pevné materiály s katalytickým účinkem. Toto postavení si zasloužily především díky své vysoké povrchové aktivitě a širokému potenciálovému oknu, taktéž mohou usnadňovat přenos elektronů mezi elektroaktivní částicí a elektrodou. Vznikají stočením struktury grafenu do podoby válce. Lze je konstruovat jako jedностěnné či víceštěnné [13,14].



Obr. 4 Krystalová struktura grafenu (a), jednostěnné nanotrubic (b), fullerenu (c) [13].

1.1.3.2. Pojiva

Nedílnou součástí CIs zastávají pojiva, která se rozpouští v organických rozpouštědlech. Volba vhodného rozpouštědla se posuzuje na základě jeho polaritě a těkavosti. Prioritním úkolem je dispergace grafitu ve směsi. Pojiva také spoluurčují vlastnosti CI a udávají hydrofobní charakter. Pojiva jsou látky chemicky a elektrochemicky inertní, vysoce viskózní, netěkavé, mísitelné s organickými rozpouštědly a minimálně rozpustné ve vodných roztocích [2,6,7].

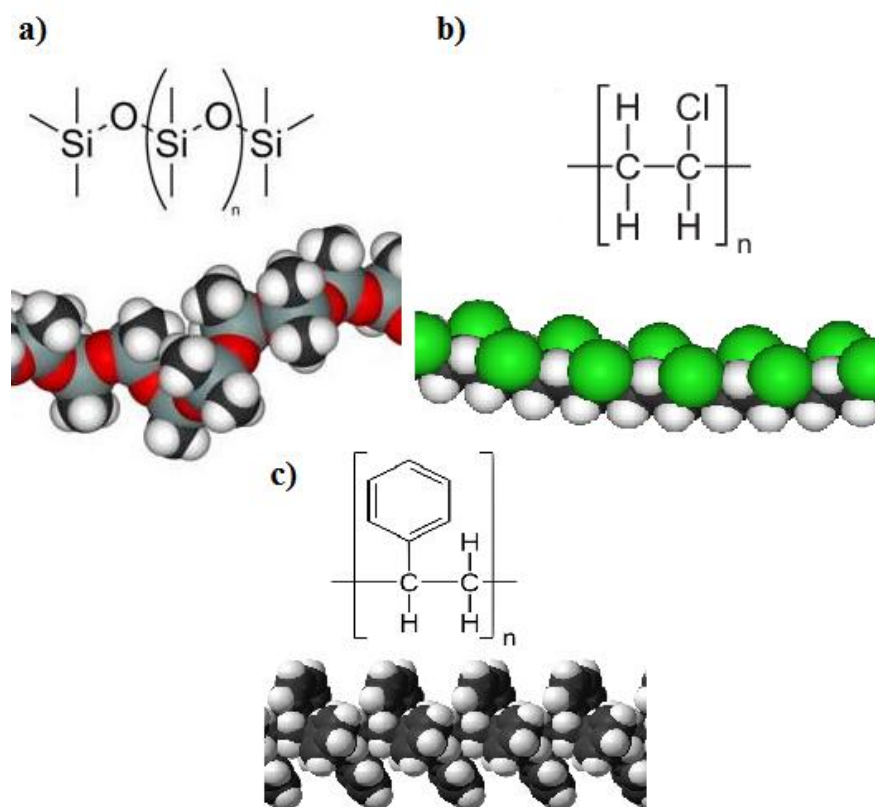
U pastových elektrod se používají převážně dva typy pojiv, a to parafínový a silikonový olej. Jedná se o komerčně dostupné produkty společnosti Sigma-Aldrich nebo Merck. Mají všechny výše uvedené vlastnosti. Vytknout těmto výrobkům lze vyšší rozpustnost v organických rozpouštědlech [6,9].

Na rozdíl od výše zmíněných uhlíkových past se v případě CIs používají vysokomolekulární látky (polymery) jako polyvinylchlorid (PVC), polystyren (PST), polypropylen (PP), polyetylen (PE), polydimethylsiloxan (PDMS), polytetrafluoretylen (PTFE) a jiné. [6,9,15,16].

PVC (Obr. 5b) lze rozpustit v cyklohexanonu nebo tetrahydrofuranu. Odolnost PVC klesá se vzrůstajícím stupněm změkčení polymeru a zvyšující se teplotou. Z jeho vlastností je třeba zmínit výbornou pevnost v tahu, díky které PVC vyniká a společně s PP a PE je nejmasověji vyráběným syntetickým plastem [17].

PST (Obr. 5c) lze charakterizovat jako tvrdý, křehký polymer s výbornými elektroizolačními vlastnostmi. Aromatické uhlovodíky nebo ketony snadno rozpouští PST [17]. Jeho nevýhodou je snadné rozpuštění v běžných organických rozpouštědlech. Lze tedy předpokládat, že SPCEs na bázi tohoto polymeru budou použitelné pouze v čistě vodných elektrolytech.

PDMS (Obr. 5a) je nejrozšířenější polymer na bázi silikonu, známý především pro své neobvyklé reologické vlastnosti. PDMS je opticky čistý a obecně se považuje za inertní, netoxický a nehořlavý [18].



Obr. 5. Strukturální a 3D vzorce PDMS (a), PVC (b), PST (c) [19,20,21].

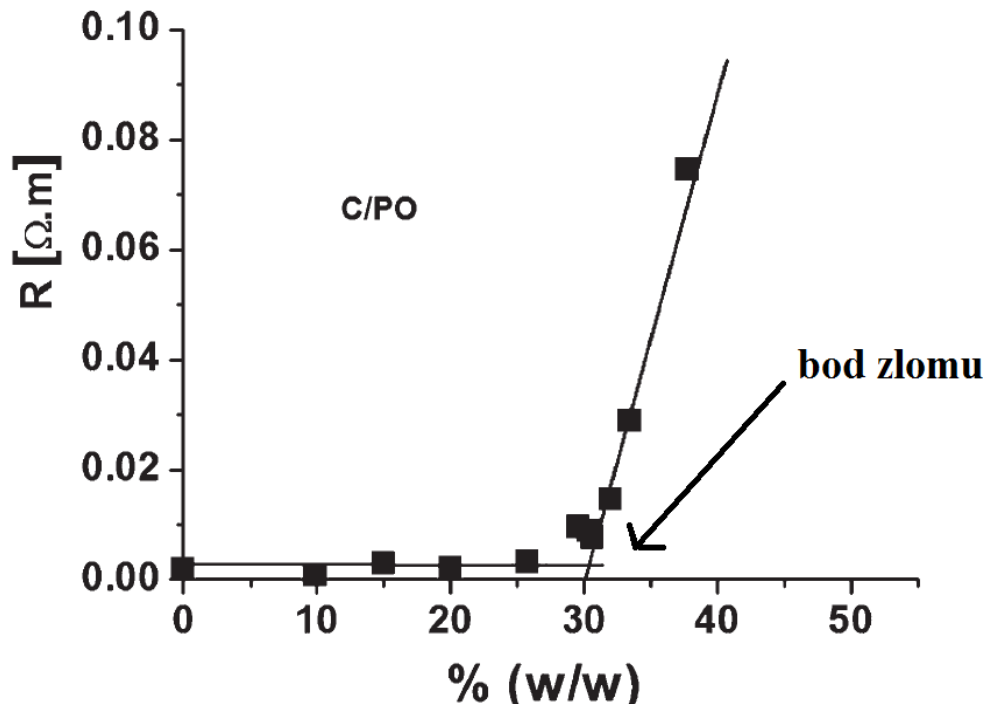
1.1.4. Fyzikální vlastnosti uhlíkových inkoustů

Běžně využívané CIs lze charakterizovat jako viskózní směsi, jež vykazují relativně vysoký ohmický odpor a lipofilní charakter. Tyto vlastnosti udílí danému CI přítomnost použitého rozpouštědla. Konzistence CI závisí nejenom na poměru uhlíkového prášku a pojiva, ale také na zvolených komponentech.

Vytvrzené CIs musí výborně přilínat ke svému substrátu a nelze je snadno poškrábat či setřít. Povrch uhlíkových částic bývá částečně nebo úplně pokryt mikrofilmem pojivové kapaliny, tudíž se povrch CIs jeví jako lipofilní. V elektrochemii zaujímá hydrofóbnost CI klíčovou roli, protože ovlivňuje charakter a průběh elektrodoových procesů na SPCE [5,6,22].

Většina SPCEs (vytvrzený inkoust) vykazuje velmi nízký ohmický odpor, obvykle v jednotkách až desítkách ohmů. Avšak pokud obsah pojiva ve směsi dosáhne tzv. bodu zlomu, začne odpor rapidně stoupat (to platí i pro CPEs). Toto tvrzení dokládá Obr. 6, kde

je zaznamenána závislost ohmického odporu na poměru obsahu uhlíkového prášku a pojiva. Měření ohmického odporu (R) bylo provedeno s užitím uhlíkové pasty, u které se předpokládá podobné složení jako u CI [8,23].



Obr. 6. Závislost ohmického odporu uhlíkové pasty (CR-5 a parafínový olej) na množství použitého pojiva.

V oblasti před dosažením bodového zlomu, kde obsah uhlíkového prášku zdatně převyšuje obsah pojiva, nabývá odpor velice nízkých hodnot, čímž zajišťuje vodivost CI. Uhlíkové částice jsou v maximálním možném kontaktu. V době, kdy poměr pojiva a uhlíkové prášku dosáhne bodu zlomu, ohmický odpor rapidně roste. Uhlíkové částice se ve směsi rozvolňují a začínají plavat v pojivu. Z toho vyplývá, že s rostoucím množstvím pojiva dochází k nárůstu odporu a nahodilému uskupení uhlíkových částic [8,23].

V praxi se ohmický odpor stanovuje především pro nalezení optimálního složení CI. Lze obecně vyvodit závěr, že pro praktické užití by mělo být zvoleno složení odpovídající číselné hodnotě těsně před bodem zlomu, kdy je odpor stále malý a CI má kompaktní charakter. Dle Obr. 6 by měla uhlíková pasta obsahovat cca 20-28 % (w/w) parafínového oleje [23]. Avšak u CIs se předpokládá mnohem nižší hodnota (3-8 %) v důsledku nevodivosti použitých polymerů.

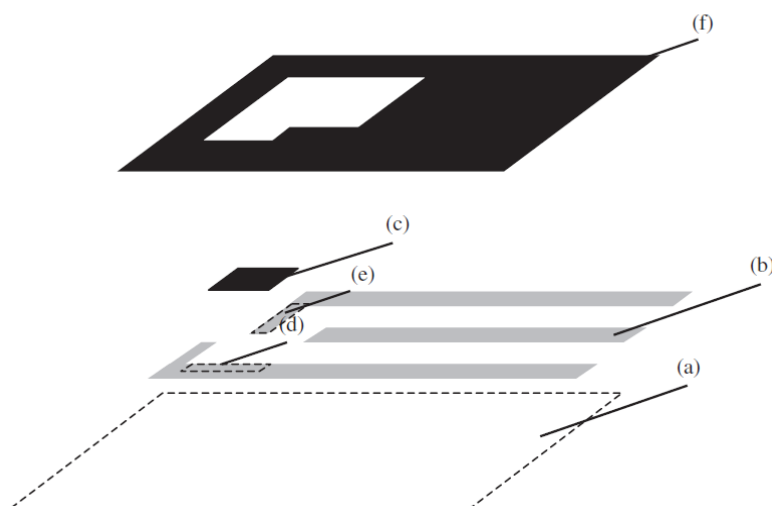
1.1.5. Skladování uhlíkových inkoustů

Životnost CIs bývá několik týdnů či měsíců. Jejich stárnutí závisí především na volatilitě některých pojivových kapalin a způsobu skladování [6]. Komerční inkousty bývají obvykle skladovány jako koncentrované látky, které by měly být před aplikací naředěny. Jako zředňovací činidla se zpravidla užívají látky zvyšující tekutost a snižující viskozitu inkoustu. Pro zachování dokonalé struktury se doporučuje inkousty skladovat a přepravovat v chladném prostředí. Již při laboratorní teplotě a vlivem vzdušného kyslíku dochází k nevratnému poškození jejich struktury. Běžné typy CIs lze skladovat v plastových nebo skleněných lékovkách [4,7,22].

2. Tištěné uhlíkové elektrody

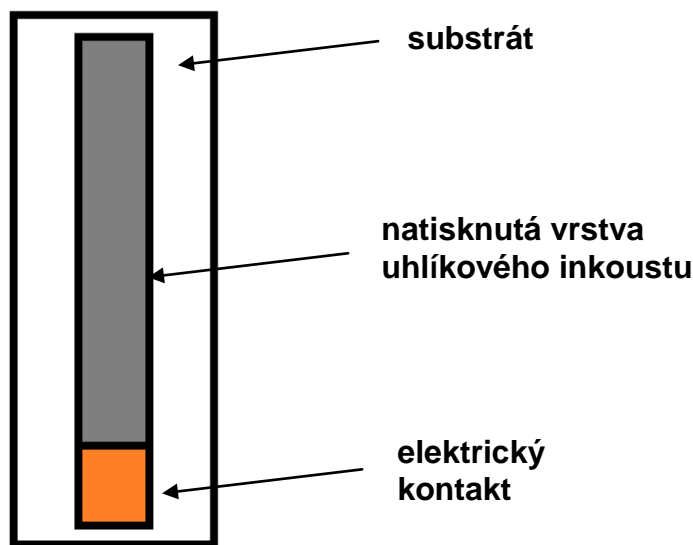
2.1. Laboratorní příprava tištěných elektrod.

Obr. 7 schematicky zobrazuje jednotlivé kroky nezbytné pro zhotovení SPCE. Na substrát (a) se pomocí sítotisku tiskne pracovní (c), referentní (e) a pomocná elektroda (d). Po vytištění elektrod se SCPE obvykle vkládá do digestoře, kde probíhá tzv. vytvrzení. Z CI se odpařuje rozpouštědlo použité k rozpuštění pojiva. Na substrát se taktéž nanáší tři vodivé proužky (b), které zprostředkovávají elektrický kontakt s každou elektrodou. Na závěr lze nanést elektroizolační pásku (f), která definuje plochu pracovní elektrody a zároveň ochraňuje SPCE [1,15,24].



Obr. 7. Tištěná uhlíková elektroda - tříelektrodový systém [1].

V laboratoři lze zkonstruovat jak výše zmíněnou tříelektrodovou, tak jednoelektrodovou SPCE (Obr. 8). Princip jejího zhotovení je obdobný jako u tříelektrodové SPCE. Sítotiskem se na substrát tiskne pouze jeden proužek CI, který je v kontaktu s vodivou vrstvou a slouží jako pracovní elektroda. Vodivou vrstvu může tvořit samotný natištěný inkoust (hrozí narušení opětovným kontaktováním krokodýlkem), uhlíkové vlákno nebo tenký plíšek z Ag či Cu. Laboratorní příprava CIs nabývá na popularitě. Hlavním důvodem je možnost zvolení jednotlivých komponent i jejich vzájemný poměr [9].



Obr. 8. Tištěná uhlíková elektroda - jednoelektrodový systém.

2.1.1. Elektrodové substráty

Materiály na bázi keramiky, plastu nebo skla se osvědčily jako elektrodové substráty neboli izolační podložky. Plastové substráty se nejčastěji připravují z PVC, nitrocelulózy [7], polykarbonátu [25] nebo polyesteru [26,27].

Keramický substrát se zhotovuje především z 96% Al_2O_3 , BeO nebo AlN. Kvalitu těchto materiálů zajišťují zejména vlastnosti, mezi které patří pevnost, tvrdost, tepelná odolnost a odolnost proti korozi. Důležitým rysem substrátů je teplotní koeficient roztažnosti, ideálně srovnatelný s náležitým koeficientem CI. Oproti plastovým substrátům mají keramické substráty značnější odolnost vůči rostoucí teplotě při vytvrzování CIs.

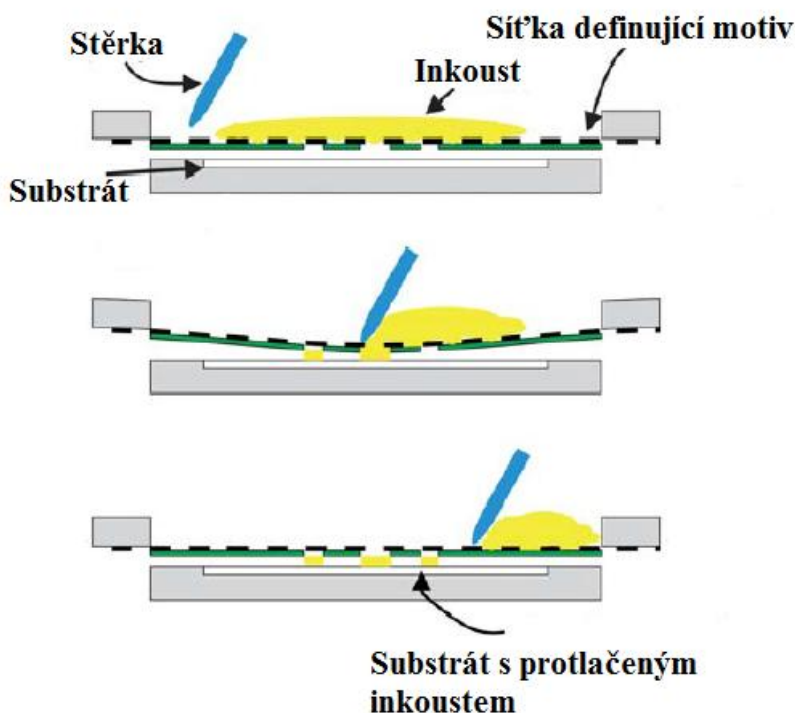
Povrch substrátu by měl být hladký, rovný a před použitím náležitým způsobem očištěn (odmaštěn organickým rozpouštědlem; nejčastěji acetonem). Všechny tyto skutečnosti následně ovlivňují kvalitu natištěné vrstvy [7,15,28,29].

2.1.2. Způsoby tištění vodivých inkoustů

SPCEs vynikají nízkými pořizovacími náklady a schopností miniaturizace. Výrobu lze provádět hromadně při zachování dostatečné úrovně reprodukovatelnosti. Proces nanášení vodivého inkoustu sítotiskem na substrát se nazývá tlustovrstvá technologie. Sítotisk může být aplikován na výrobu citlivých elektrochemických senzorů. Lze ho charakterizovat jako jednoduchý, rychlý a snadno automatizovatelný proces [1,15,28,29,30].

Princip tištění vodivých inkoustů je schematicky znázorněn na Obr. 9. Na horní plochu síťky se nanese inkoust a stěrka je protlačována skrz mezery v síťce na substrát. Stěrka ho při svém pohybu hromadí ve směru posunu a zároveň prohýbá síťku. Ta je v kontaktu se substrátem. Tím se na substrát přenáší inkoust, který kopíruje motiv definovaný síťkou. Inkoust na substrátu má tloušťku v rozmezí 20 až 100 μm . Tloušťku vrstvy lze snadno korigovat stěrkou, respektive silou na ni působící [15,28,29,30].

Čím větší vrstva natištěného inkoustu, tím větší pravděpodobnost náhodného kontaktu přítomných uhlíkových částic a současně větší vodivost. Taktéž lze předpokládat, že i tvar uhlíkových částic může významně ovlivnit průběh tisknutí. Spektroskopický grafit si lze jednoduše představit jako miniaturní destičky grafitu, které po sobě během tisknutí klouzají. Oproti tomu inkousty ze skelného uhlíku (kulovitý tvar částic) často připomínají spíše kapalinu než viskózní inkoust.



Obr. 9. Schématické znázornění sítotiskového procesu [29].

2.1.3. Podmínky při vytvrzení inkoustů

Proces imobilizace CI se nazývá vytvrzení, tzn. vypaření rozpouštědla použitého k rozpuštění pojiva. Při vytvrzování dochází ke zpevnění vazby mezi substrátem a CI. Provádí se při laboratorní teplotě, působením tepla nebo ultrafialovým zářením. Vytvrzení při laboratorní teplotě bývá považováno za univerzální metodu, jedná se o mírný proces, avšak může trvat několik hodin až dnů. Tepelné vytvrzení se používá tehdy, kdy je inkoust natištěn na keramický substrát. Není vhodné pro látky, které nejsou tepelně odolné. UV vytvrzování lze charakterizovat jako rychlý a velice účinný proces, jenž trvá několik sekund [7,15].

2.1.4. Elektrochemická charakterizace tištěných elektrod

Elektrochemické vlastnosti, respektive potenciálový rozsah a proudové pozadí, představují nejdůležitější a nejčastěji stanovované parametry SPCEs ve voltametii a příbuzných metodách. Přenos elektronů z elektrody na analyt (redukce) nebo příjem elektronů elektrodou (oxidace) je mnohem pomalejší se srovnáním s kovovými elektrodami (Au a Pt). Tato vlastnost je obecně známá pro všechny pracovní elektrody na bázi uhlíku. U reverzibilních redox markerů ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+}$ [31], chinon/hydrochinon atd.) dochází právě k výraznému odsunu korespondujících píků [6].

Každé analýze na SCPE by mělo předcházet měření proudového pozadí a potenciálového okna v prostředí zvoleného elektrolytu. Lze stručně konstatovat, že potenciálový rozsah (definován jako limit anodického a katodického potenciálu) v němž mohou být SPCEs provozovány, je určen především typem uhlíkového prášku, pojiva a jejich celkovým poměrem ve směsi.

SPCE vykazují vysokou chemickou inertnost, poskytují širokou škálu anodických pracovních potenciálů a nízkou hodnotou elektrického odporu. Taktéž disponují velmi čistou krystalickou strukturou, která zajišťuje nízké proudové pozadí [1].

Typický potenciální rozsah běžných SPCEs závisí na typu užitého elektrolytu, ve kterém se provádí měření. V kyselých elektrolytech se potenciální rozsah pohybuje v rozmezí -1,0 V až +1,5 V, v neutrálním prostředí mezi -1,3 V až 1,4 V a v alkalických elektrolytech mezi -1,2 V až 1,2 V vs. Ag/AgCl [6].

Úroveň proudového pozadí nelze přesně definovat. Signál silně závisí na složení CI, stejně jako na způsobu měření. Například u pastových elektrod bylo zjištěno, že při stripping voltametii s CPE obsahující silikonový olej jako pojivo, hodnoty proudového pozadí

dosahovaly 10 až 500 nA. Při záměně za trikresfylfosfát proudové pozadí dosahovalo až μA . Bylo dokázáno, že výběr pojivové kapaliny hraje důležitější roli než výběr uhlíkového prášku [6].

2.2. Komerční tištěné uhlíkové elektrody

2.2.1. Přehled komerčních tištěných uhlíkových elektrod

Pokrok v sítotiskové technologii donutil mnoho firem po celém světě k výrobě různých typů tištěných elektrod. Obvykle se vyrábějí ve formě malých proužků o délce v rozmezí od 30 do 61 mm, šířce až 15 mm a výšce 1 mm. V Tab. 1. jsou uvedeny nejzásadnější společnosti produkující SPCEs [27].

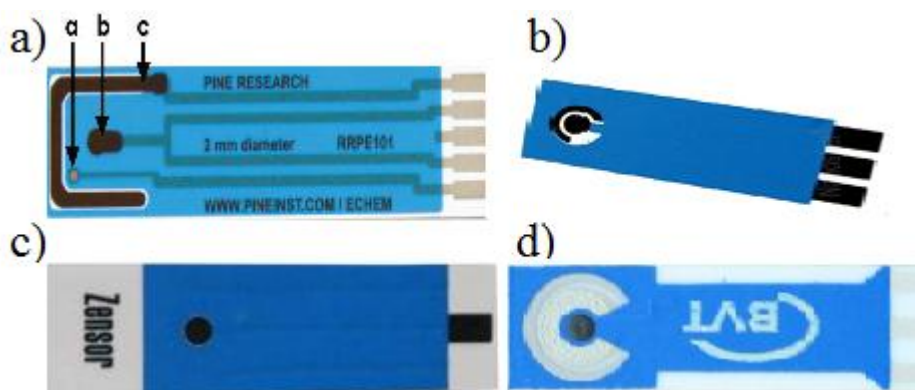
Tab. 1. Výrobci tištěných uhlíkových elektrod [27].

Výrobce	Země původu
PINE Research Instrumentation	Durham, USA
BI Technologies Corporation	Fullerton, USA
DropSens	Llanera, Španělsko
Nanoshel	Wilmington, USA
Gwent Electronic Materials	Pontypool, UK
Uniscan Instruments	Buxton, UK
Kanichi Research	Manchester, UK
Zensor R&D	Dali, Čína
ALS Co.	Tokyo, Japonsko
BVT Technologies Corporation	Brno, Česká Republika
Ecobioservices & Research	Firenze, Itálie

Na světě je několik dalších desítek společností zabývajících se výrobou modifikovaných či nemodifikovaných SPCEs, ovšem výše zmíněné společnosti mají nejzásadnější vliv na světový trh. Navíc řada výzkumných laboratoří v akademické sféře vlastní sítotiskové zařízení pro výrobu SPCEs [27].

Komerční SPCE společnosti PINE Research Instrumentation zobrazuje Obr. 10a. Jedná se o tříelektrodový systém tvořený referentní elektrodou (a), pracovní elektrodou (b) a pomocnou elektrodou (c). Pracovní elektrodu tvoří CI. Nejčastěji se používá Ag/AgCl

referentní elektroda a uhlíková pomocná elektroda. Každá elektroda přilíná k substrátu a vodivé vrstvě [32].



Obr. 10. SPCE společnosti PINE Research (a), Nanoshel (b), Zensor R&D(c) a BVT Technologies Corporation (d). [32,33,34,35].

2.2.2. Přednosti a nedostatky komerčních elektrod

V první řadě lze komerční elektrody považovat za jednorázová zařízení, která by měla být po provedení jedné jediné analýzy vyřazena z provozu. Tuto nevýhodu kompenzuje na dnešní dobu přijatelná cena výroby jedné elektrody [27].

Použitím SPCE se vyvarujeme neúmyslné adsorpce těžkých kovů, která může vzniknout důsledkem užití pevných elektrodových materiálů. Tudíž lze SPCE označit za zařízení šetrné k životnímu prostředí [4,27].

Díky své velikosti bývají SPCE dobře skladovatelné a přenosné, dají se tedy použít kdekoli a kdykoli (ideální pro práci v terénu). Pracovní elektroda umožňuje velmi nízkou spotřebu vzorku, který se nanáší přímo na povrch pracovní elektrody. V některých případech potřebný objem vzorku pro analýzu nepřesáhne 10 μl [27].

Výraznou nevýhodou komerčních elektrod bývá absence charakteristiky jednotlivých komponent použitých k výrobě. Toto tvrzení lze snadno dokázat u výše zmíněné SPCE v kapitole 2.2.1. U této elektrody je uživatel seznámen pouze s tím, že k výrobě byl použit PET substrát, Ag/AgCl referentní elektroda, uhlíková pracovní a pomocná elektroda. Detailnější popis složení SPCE není k dispozici. Uživatel není informován o tom, jaký typ pojiva a uhlíkového prášku byl použit k výrobě, ani o poměru uhlík/ pojivo v CI. Složení komerčních uhlíkových inkoustů tedy bývá výrobním tajemstvím nebo je chráněno patentem.

2.3. Aplikace tištěných elektrod v elektrochemické analýze

V této kapitole je stručně vypsán přehled využití SPCEs v nejrůznějších analytických aplikacích, ať už se jedná o stanovení biologicky aktivních látek v klinické diagnostice, stanovení těžkých kovů a jiných polutantů v životním prostředí, rutinní analýzy v technologii potravin atd. Obecně platí, že tyto typy analýz jsou těžko proveditelné na nemodifikovaných SPCEs. Mezi sofistikované senzory na bázi uhlíkových tištěných materiálů můžeme zahrnout i níže diskutované katalytické biosenzory, kovové filmové elektrody aj.

2.3.1. Katalytické biosenzory

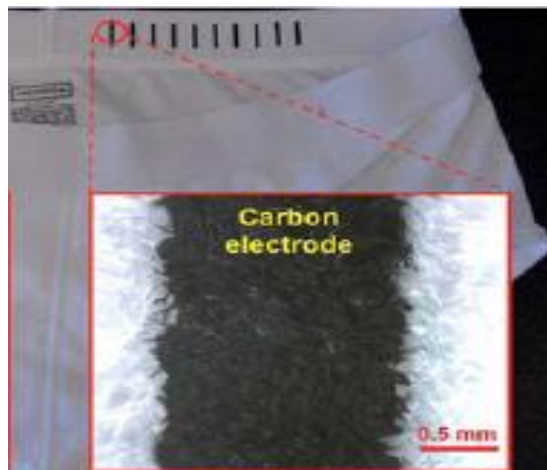
Enzymy jsou biokatalyzátory v živých organismech, kde usnadňují přeměnu látek (metabolismus). V užším slova smyslu řídí reakce biologicky aktivních látek. Pro svoji specifitu (katalyzují přeměnu jedné nebo velmi podobných látek) se hojně používají při výrobě velmi selektivních analytických zařízení známých také jako biosenzory.

Díky své vysoké katalytické aktivitě se biosenzor obsahující glukózaoxidázou stal nejprodávanejším analytickým zařízením na světě. Enzymem glukózaoxidázou modifikované SPCEs zažily nevídaný obchodní úspěch v oblasti amperometrického monitorování obsahu glukózy v krvi. Tento typ detekce vyhovuje použití SPCEs v průtokové injekční analýze (FIA), především díky rovinné konstrukci a malým rozměrům [1,27]. Společně se sekvenční injekční analýzou (SIA) patří mezi nejčastěji používané analytické metody ve farmacii při charakterizaci léčiv.

FIA a SIA se liší geometrií nosného toku. FIA pracuje s přímým konstantním tokem. Změnu směru toku, přímého a zpětného, využívá metoda SIA, což zvyšuje účinnost přeměny analytu na produkt. Metoda se vyznačuje vysokou automatizací, parametry měření lze snadno měnit. Dávkování vzorku do systému se u obou metod odlišuje. Kdy ve FIA je neměnný objem vzorku vstřikován do kontinuálního nosného proudu. Zatímco u SIA lze pracovat s větším počtem vzorků, které jsou voleny pomocí selekčního ventilu. Řídící program reguluje žádaný objem a výběr vzorku [36,37].

Velký potenciál do budoucna představují elektrochemické senzory, které lze pomocí sítotisku nanést na textilní substrát. Integraci senzorů přímo do oděvu začínají praktikovat záchranné a vojenské monitorovací systémy. Nejčastěji se na textilní substrát, konkrétně elastický pás spodního prádla, sítotiskem nanáší amperometrický senzor obsahující uhlíkové elektrody. Vytištěný senzor zajišťuje přímý kontakt s pokožkou majitele spodního prádla a monitoruje uvolňující se částice potu, měří krevní tlak a srdeční frekvenci. Senzor dobře

přiléhá k textilnímu substrátu a je mechanicky odolný, neodlepuje se a nepraská. Obzvláště atraktivní jsou senzory detekující etanol v potu, využívající enzymů oxidázy či dehydrogenázy [38].



Obr. 11. SPCE na spodním prádle [38].

2.3.2. Analýza těžkých kovů

Bizmutové filmové elektrody lze považovat za jedny z nejrozšířenějších senzorů pro analýzu těžkých kovů. Pro tvorbu bizmutového filmu se nejčastěji užívají různé uhlíkové substráty, především uhlíková pasta nebo CI. Nanášení makroporézního bizmutového filmu na povrch elektrody se provádí převážně galvanickým pokovováním in situ nebo ex situ. Alternativní metodou bývá modifikace elektrody buď bizmutovým práškem, prekurzorem bizmutu např. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ nebo BiF_3 [39], jenž je redukován na kov během počáteční fáze analýzy [40,41].

Ionty těžkých kovů (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , In^{3+} , Cu^{2+} a Tl^+) se takto připravenou elektrodou stanovují pomocí anodické rozpouštěcí voltametrie. Na rozdíl ionty kovů Ni^{2+} a Co^{2+} se stanovují převážně katodickou adsorptivní voltametrií v kombinaci s diacetyldioximem jako komplexotvorným činidlem [39,40,41].

Pro stanovení Hg^{2+} a dalších těžkých kovů se používá chitosanem modifikovaná SPCE a elektrolyt 0,1 M HCl/KCl . Chlorkokomplexy těchto prvků tvoří na povrchu elektrody iontové asociáty s protonovanou aminoskupinou chitosanu. Následně se získané nahromaděné kovy oddělují použitím adsorptivní voltametrie [42].

2.3.3. Titrace

SPCEs nacházejí uplatnění při potenciometrických titracích. Klasické iontově selektivní elektrody jsou limitovány mnoha faktory (př. složitá a dražší výroba). Naopak SPCEs se v této oblasti dostávají do popředí především díky schopnosti miniaturizace a činnosti v prostředí s vyšším tlakem, kde by iontově selektivní elektrody mohly být poškozeny.

Potenciometrii lze brilantně využít pro stanovení ionogenních tenzidů (povrchově aktivní látky), které mají neblahý vliv na životní prostředí, znečišťují vodní systémy. Proto je na místě rozvoj rychlých a citlivých metod pro jejich stanovení. Běžně se stanovují zdlouhavou a na chemikálie náročnou dvoufázovou titrací, kdy tenzid ve vodě má opačný náboj než tenzid v odměrném roztoku. Kromě toho lze SPCEs rovněž použít pro potenciometrické stanovení Ag^+ , Cu^{2+} , NH_4^+ , K^+ a NO_3^- [43,44].

2.3.4. Další příklady využití

Nemodifikované SPCEs nacházejí široké uplatnění ve farmakologii, ekologii a potravinářském průmyslu. Tyto elektrody byly testovány pro stanovení prokainu v léčivech a aurothiomalátu ve vzorcích lidské moči. V potravinářském průmyslu nacházejí uplatnění pro stanovení linkomycinu v medu a mléku. Pulzními technikami lze dokázat přítomnost vitamínu B_2 v kukuřičných výrobcích. V analýze životního prostředí SPCEs splňují funkci velmi citlivých senzorů pro stanovení vybraných oxidovatelných environmentálních polutantů, např. aminoderivátů polycyklických aromatických uhlovodíků, aminofenolů nebo hydrochinonů [27].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3. Příprava a charakterizace uhlíkových inkoustů

3.1. Potřebné komponenty k přípravě uhlíkových inkoustů

Elektrický kontakt (Cu fólie)	Conrad Electronic, Praha, Česká republika
Keramický substrát	Elcream, Hradec Králové, Česká republika
Parafilm M	Sigma Aldrich, Praha, Česká republika
Parafínový vosk	Sigma Aldrich, Praha, Česká republika
Plastový substrát	Omniplast, Podolí u Brna, Česká republika
Polystyren	Sigma Aldrich, Praha, Česká republika
Polyvinylchlorid	Sigma Aldrich, Praha, Česká republika
Silikonový olej	Merck, Praha, Česká republika
Uhlíkový prášek CR-2	Graphite Týn, Týn nad Vltavou, Česká republika

3.2. Použité chemikálie

Aceton	Sigma Aldrich, Praha, Česká republika
Acetonitril	Sigma Aldrich, Praha, Česká republika
Cyklohexanon	Penta, Praha, Česká republika
Dimethylformamid	Penta, Praha, Česká republika
Etanol	Penta, Praha, Česká republika
HCl (35%)	Lach-Ner, Neratovice, Česká republika
$K_3[Fe(CN)_6]$	Sigma Aldrich, Praha, Česká republika
$K_4[Fe(CN)_6]$	Sigma Aldrich, Praha, Česká republika
KCl	Lach-Ner, Neratovice, Česká republika
Xylen	Penta, Praha, Česká republika

3.3. Přístrojové vybavení

Ohmmetr	Voltcraft R-200
pH metr	inoLab pH 7110
Potenciostat	Autolab - PGSTAT 101

Pracovní elektroda	tištěná uhlíková elektroda (SPCE)
Pomocná elektroda	platinový drátek (PtE)
Referentní elektroda	argentchloridová (Ag/AgCl/3.0 M KCl)
Sítotiskový poloautomat	Tesla UL 1505 A
Sušárna	Binder FED 56

3.3.1. Komerční tištěná uhlíková elektroda

DS - 150 DropSens, Llanera, Španělsko

3.4. Použité elektrochemické techniky

Cyklická voltametrie (CV)

3.4.1. Použitý elektrolyt

Vodný roztok 0.01 M HCl s 0.1 M KCl

3.4.2. Parametry cyklické voltametrie

Počáteční potenciál	(E_{start}) 0 V
Potenciálový rozsah	od -0,5 V do +1 V
Potenciálový skok	(E_{step}) 0,005 V
Rychlost skenovací (ν)	500 mV.s ⁻¹
Počet cyklů (n)	5 cyklů

3.5. Laboratorní příprava tištěných uhlíkových elektrod

Experimentální část je zpočátku věnována vlastní přípravě CIs, jež doprovází jednotlivé způsoby tisknutí CI na vybraný substrát. S tisknutím úzce souvisí vytvrzení CI, které je taktéž patřičně popsáno.

Následně jsou uvedeny připravené SPCEs s patřičnými charakteristikami nalezenými v procesu testování. Získané výsledky jsou doprovázeny přehlednými tabulkami a dalšími ilustracemi, včetně cyklických voltamogramů vybraného redox markeru.

3.5.1. Vlastní příprava inkoustů

Jednotlivé CIs byly připraveny totožným způsobem, a to disperzací uhlíkového prášku ve vybraném pojivu. Pro každý CI byl užit identický uhlíkový prášek, respektive spektroskopický grafit CR-2 o velikosti částic do 2 μm . Pět různých polymerních materiálu bylo testováno jako vhodné pojivo při výrobě vodivého inkoustu. Nejprve muselo být pojivo rozpuštěno v příslušném rozpouštědle za zisku pojivové kapaliny. V Tab. 2 jsou uvedena použitá pojiva a jim zvolená rozpouštědla. Výběr byl uskutečněn na základě rozpustnosti daných polymerů.

Tab. 2. Použité pojiva a příčinná rozpouštědla.

Pojivo	Rozpouštědlo
Polystyren (PST)	Cyklohexanon
Polyvinylchlorid (PVC)	Cyklohexanon
Parafínový vosk (PW)	Cyklohexanon
Parafilm (PF)	Cyklohexanon + xylen (směs izomerů)
Silikonový olej (SO)	Cyklohexanon + xylen (směs izomerů)

Z každého pojiva byl připraven 3% roztok (w/w), kdy k 0,15 g pojiva bylo přidáno 4,85 g rozpouštědla. Rozpouštědlo se k pojivu přidávalo po malých dávkách a za neustálého míchání při nejrůznějších teplotách v závislosti na volbě pojiva. Směsí bylo mícháno tak dlouho, dokud se veškeré pojivo nerozpustilo.

Následně do takto vzniklé pojivové kapaliny se postupně přidávaly 3 g výše zmíněného uhlíkového prášku. Zpočátku byl uhlíkový prášek k pojivové kapalině přidáván po velkých dávkách při 60 °C a 150 otáčkách za minutu. V momentě, kdy vznikající směs získávala olejovou konzistenci a uhlíkový prášek se hůře dispergoval, byly sníženy dávky, teplota na 50 °C a otáčky na 100 za minutu. U viskózních uhlíkových inkoustů platí, že při nízkých otáčkách dochází ke kontinuálnímu otáčení magnetického míchadla, a tedy k lepší homogenizaci. Při vysokých otáčkách dochází k jen rozkmitání celé směsi. Každá následující dávka byla přidána pouze tehdy, kdy byla úplně rozptýlena dávka předešlá. Takto připravený CI (Obr. 12) byl skladován v chladném prostředí.



Obr. 12. Lékovka s uhlíkovým inkoustem obsahující PVC.

3.5.2. Způsoby tisknutí

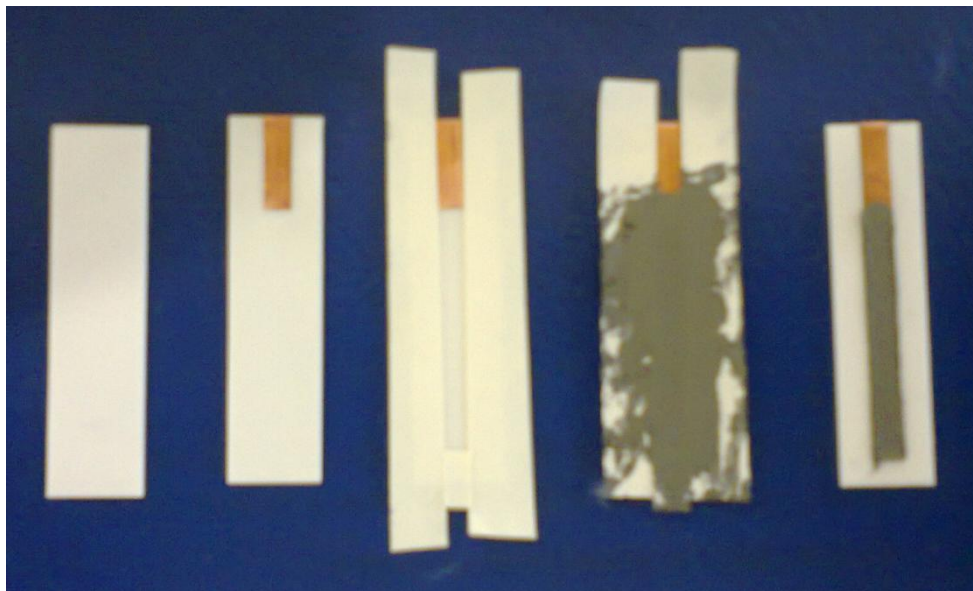
Obecně platí, že analytik musí nejprve zvolit vhodný typ substrátu, na který se bude CI tisknout. V našem případě byl zvolen keramický a plastový substrát. CI lze na substrát tisknout dvojím způsobem, a to manuálně nebo pomocí sítotiskového poloautomatu. Při výběru způsobu tisku bývá rozhodujícím faktorem především viskozita CI. Viskóznější CI se doporučuje tisknout pomocí sítotisku z důvodu špatného manuálního roztírání.

3.5.2.1. Manuální tisk

Jednotlivé substráty byly nejprve opatřeny malým proužkem měděné fólie, která zprostředkovává elektrický kontakt s CI, neboť v mnoha případech dochází k poškození elektrodového materiálu opakovaným kontaktováním krokodýlkem. Následně bylo potřeba nastříhat totožné proužky lepící krepové pásky, které byly posléze nalepeny na kraje substrátu. Obr. 13 demonstruje jednotlivé kroky při manuálním tisku, kde jak je vidět, proužky pásky jsou nalepeny takovým způsobem, aby definovaly velikost plochy pro tisk CI, respektive výšku a šířku tisknuté vrstvy. Tímto způsobem opatřený substrát (keramický nebo plastový) byl již připraven na nanášení CI.

CI byl nanášen špachtlí a každá nanesená vrstva musela být řádně rozetřena. Po úplném vyplnění vymezené plochy inkoustem následovalo odlepení proužků krepové pásky. Takto připravená SPCE byla vložena do sušárny při 60 °C z důvodu vytvrzení CI. Nejlépe se na substrát nanášel CI na bázi PVC a PST, především díky nízké viskozitě. Ovšem inkousty obsahující PF, PW a SO se nanášely a roztíraly o poznání hůře.

Největší nevýhodou takto připravených SPCEs je možná kontaminace nanášeného CI s lepidlem krepové pásky. Takto kontaminovaný CI by v budoucnu mohl vykazovat nežádoucí signály při elektrochemických analýzách.



Obr. 13. Manuální způsob přípravy uhlíkových tištěných elektrod.

3.5.2.2. Mechanické tisknutí

Mechanické tisknutí bylo prováděno pomocí sítotiskového poloautomatu Tesla UL 1505 A. Nejprve byly do vytyčené plochy na pracovní desce umístěny acetonem očištěné keramické substráty. CI byl špachtlí nanesen na vyznačenou plochu nacházející se na síťce. Po uvedení přístroje do provozu stěrka tlačí CI ve směru pohybu a zároveň prohýbá síťku, která kopíruje CI na substrát. V našem případě byl skrz síťku protlačen jeden proužek CI.

Velikou výhodou mechanického tisknutí je možnost regulace působícího tlaku na stěrku. Z toho vyplývá, že i viskózní inkousty lze relativně snadno vytisknout na substrát. V tomto směru byly kvalitněji natisknuty CIs na bázi PF, PW a SO pomocí mechanického tisknutí v porovnání s manuálním tisknutím.

Domnívám se, že částice viskóznějších inkoustů (PF, PW, SO) jsou lépe stlačeny a v maximálně možném kontaktu právě mechanickým tisknutím. Vlastními silami se velice obtížně roztíraly a jednotlivé částice k sobě nemusí přilínat tak důkladně, jako právě u mechanického tisknutí.

3.5.3. Vytvrzení natisknuté vrstvy

Po vytisknutí příslušné vrstvy na substrát následuje téměř vždy její vytvrzení. Během tohoto procesu dochází k vypaření rozpouštědla použitého k rozpuštění pojiva a zpevnění vazby mezi substrátem a CI. SPCE na bázi PST, PVC a SO byly vloženy do sušárny, která byla předehřátá na 60 °C. V sušárně byly ponechány po dobu 2 hodin. Výjimku tvoří SPCE na bázi PW a PF, jejichž teplota tání nabývá velice nízkých hodnot. Tyto SPCEs byly vytvrzovány při laboratorní teplotě po dobu 24 hodin.

3.6. Charakterizace natištěných elektrod

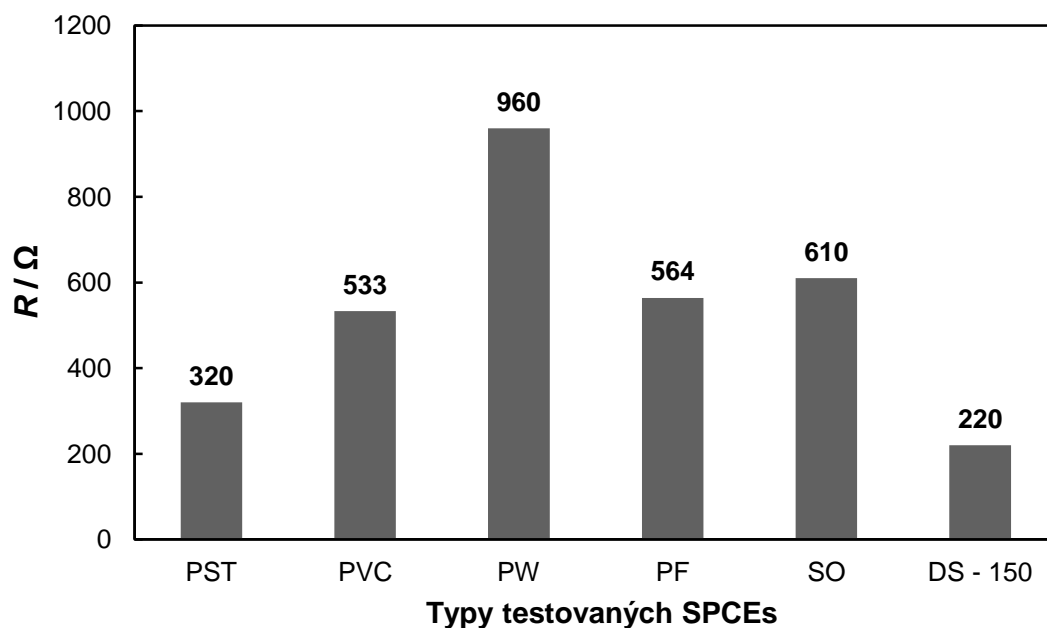
3.6.1. Základní popis natištěných vrstev

Povrch SPCE na bázi PVC a PST nebyl vzhledově a na dotek příliš odlišný. Vytvrzená vrstva CI byla lesklá, hladká, tvrdá a nemazlavá. Vytvrzené inkousty velice dobře přilínaly k substrátu a nešlo je mechanicky snadno oddělit. SPCEs, kde jako pojivo byl použit SO, PF nebo PW se výrazně lišily v porovnání s výše zmíněnými elektrodami. SPCEs na bázi PW a PF byly značně měkčí, mazlavější a povrch byl spíše matný. Vytvrzený inkoust hůře přilínal k substrátu. Oproti tomu SPCE na bázi SO byla měkká a nadmíru mazlavá, spíše připomínající pastu. Vytvrzený CI špatně přilínal k substrátu. Z výše uvedených charakteristik vyplývá, že za nejslibnější pojivo k výrobě CI lze považovat PVC a PST. Oproti tomu nejméně příznivé mechanické vlastnosti vykazuje vytvrzený inkoust na bázi SO.

3.6.2. Ohmické odpory vytvrzených inkoustů

Měření ohmického odporu (R) je jedna ze základních charakteristik pro nalezení optimálního složení CI, respektive vhodného poměru uhlíkového prášku a pojiva. S rostoucím obsahem pojiva roste ohmický odpor a uhlíkové částice se ve směsi rozvolňují a začínají plavat v pojivu. Zatímco při nízkých ohmických odporech, kdy obsah uhlíkového prášku znatelně převyšuje obsah pojiva, bývají uhlíkové částice v maximálním možném kontaktu.

Obr. 14 zobrazuje ohmického odpory jednotlivých SPCEs. U každé SPCE byly provedeny čtyři měření ohmického odporu. Získané hodnoty byly následně zprůměrovány a vyneseny do grafu.



Obr. 14. Ohmické odpory připravených SPCEs a komerční SPCE.

Nejnižší ohmický odpor byl naměřen u SPCE na bázi PST. Z toho vyplývá, že tato SPCE vykazuje nejvyšší vodivost a uhlíkové částice jsou v maximálním možném kontaktu. Z předešlé části lze vyvodit, že se zvyšujícím obsahem PST v CI by klesala vodivost výsledné SPCE. Oproti tomu nejvyšší ohmický odpor byl naměřen u SPCE na bázi PW. Toto měření potvrzuje tvrzení, že PW lze považovat za elektrický izolant [45].

Bylo dokázáno, že manuálně vytištěné SPCEs vykazují nižší ohmický odpor v porovnání s mechanicky natištěnými SPCEs. Ohmický odpor manuálně tištěné SPCE na bázi PST nabývá hodnoty 330 Ω. Oproti tomu mechanicky natištěná SPCE vykazuje ohmický odpor téměř dvojnásobně větší (590 Ω).

Rozdíl ohmického odporu způsobuje rozdílná tloušťka vytištěné uhlíkové vrstvy. Se zvyšující se tloušťkou uhlíkové vrstvy klesá ohmický odpor, neboť roste pravděpodobnost kontaktu přítomných uhlíkových částic. Jak již bylo řečeno v předchozí kapitole, tak nanášený CI nelze manuálně důkladně stlačit a rozetřít v porovnání s mechanickým tisknutím. Z toho vyplývá, že uhlíková vrstva, jež je manuálně vytištěna, bývá ve většině případů tlustší v porovnání s mechanickým tisknutím.

Lze také předpokládat, že odpaření cyklohexanonu (rozpouštědla PST) může způsobit tvorbu miniaturních mezer mezi částicemi uhlíkového prášku. Tyto mezery jsou pravděpodobně vyplněny neurčitým množstvím PST, jenž je charakterizován nízkou elektrickou vodivostí a snižuje vodivost SPCE. Z tohoto důvodu jsou SPCE obsahující menší

obsah PST více vodivé, protože existuje větší pravděpodobnost kontaktu mezi vodivými částicemi uhlíkové prášku [46].

3.6.3. Stabilita natisknutých vrstev

Nutností každého elektroanalytika je znalost stability připravených SPCEs v nejrůznějších elektrolytech. U každé nově připravené SPCE by měla být proto testována stabilita v přítomnosti rozpouštědel po určitou dobu působení. Výsledky takovýchto testů předurčí možnost budoucího využití v elektroanalýze. Příslušná SPCE byla uchopena pinzetou za okraj substrátu. Následně byla část pracovní elektrody (uhlíková vrstva) vložena do kádinky, kde přišla do styku s předem nalitým rozpouštědlem. V Tab. 3 jsou zobrazeny výsledky testování stability připravených SPCEs vůči vybraným organickým 99.5% rozpouštědlům.

Tab. 3. Stabilita SPCEs vůči vybraným organickým rozpouštědlům.

SPCE	etanol	acetonitril	dimethylformamid	aceton
PST	mazlavý	rozpouští se	okamžité rozpouštění	okamžité rozpouštění
PVC	stabilní	stabilní	stabilní	mazlavý
PW	mazlavý	mazlavý	rozpouští se	okamžité rozpouštění
PF	stabilní	stabilní	rozpouští se	okamžité rozpouštění
SO	mazlavý	rozpouští se	rozpouští se	okamžité rozpouštění
DS 150	stabilní	stabilní	stabilní	mazlavý

Za nejstabilnější elektrodu lze považovat SPCE na bázi PVC. Tato SPCE vykazuje stabilitu i v silnějších organických rozpouštědlech, v nichž uhlíková vrstva stále dostatečně přilíná k substrátu. Povrch takovéto elektrody v silném organickém rozpouštědle je na dotek mazlavý. SPCE na bázi PVC vykazuje srovnatelnou stabilitu vůči organickým rozpouštědlům jako komerční SPCE.

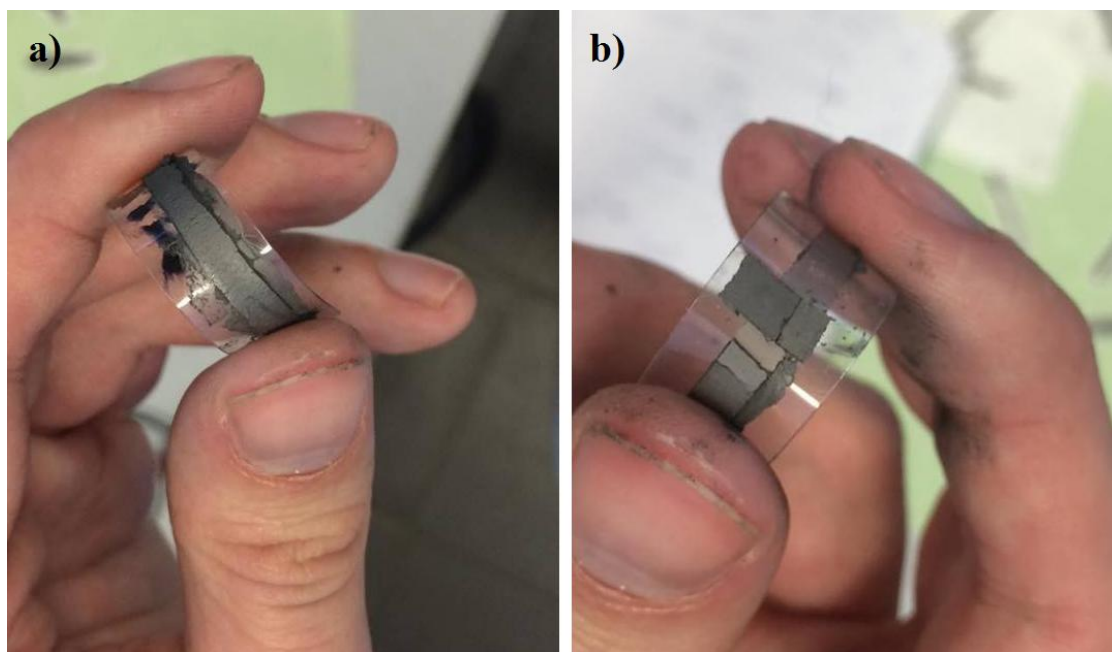
Mezi nejméně stabilní elektrody lze zařadit SPCEs na bázi SO a PST. Povrch těchto elektrod je nadměru mazlavý již při působení slabých organických rozpouštědel. V silnějších organických rozpouštědlech se uhlíková vrstva okamžitě rozpouští. Takto nízká stabilita se u SPCE na bázi SO dala očekávat, jelikož mechanické vlastnosti této elektrody jsou nedostačující. Nutno konstatovat, že SPCEs na bázi SO a PST nalézají uplatnění pouze v ryze vodných elektrolytech.

Jednotlivé SPCEs, ať už vytištěné na keramický nebo plastový substrát byly po dobu 48 hodin ponechány v klidu. Následně byly elektrody vzhledově kontrolovány a mechanicky testovány v ohybu.

SPCEs na bázi PST a PVC (Obr. 15a) se po uplynutí 48 hodin vzhledově ani na pohmat příliš nelišily. Elektrody si zachovaly svůj lesk, tvrdost a výbornou přilnavost k substrátu. SPCEs vytištěné na plastový substrát si po zahnutí zachovaly výše zmíněné vlastnosti a na povrchu uhlíkové vrstvy nebyly pozorovány žádné větší praskliny.

SPCEs na bázi PW a PF nebyly po uplynutí 48 hodin již tak totožné s elektrodami čerstvě vytvrzenými. Na povrchu elektrod byly pozorovány praskliny. U dvou z pěti elektrod byly odloupnuty miniaturní kousky uhlíkové vrstvy ze substrátu. Po zohnutí plastového substrátu uhlíková vrstva praskala a ve většině případů se na určitých místech odlupovala od substrátu.

Největší rozdíl byl pozorován u SPCE na bázi SO (Obr. 15b). Uhlíková vrstva téměř vůbec nepřilínala k substrátu. Na povrchu elektrody nebyly pozorovány praskliny, ale rovnou veliké úlomky uhlíkové vrstvy. Ohýbání plastového substrátu nebylo možné, jelikož uhlíková vrstva byla popraskána téměř po celém obsahu. Lze konstatovat, že elektrochemická analýza za užití SPCE na bázi SO by měla být provedena v co nejzazší době po vytvrzení CI, jelikož po určité době je tento typ SPCE nepoužitelný.



Obr. 15 SPCE na bázi PVC (a) a SO (b).

3.6.4. Elektrochemická charakterizace tištěných elektrod

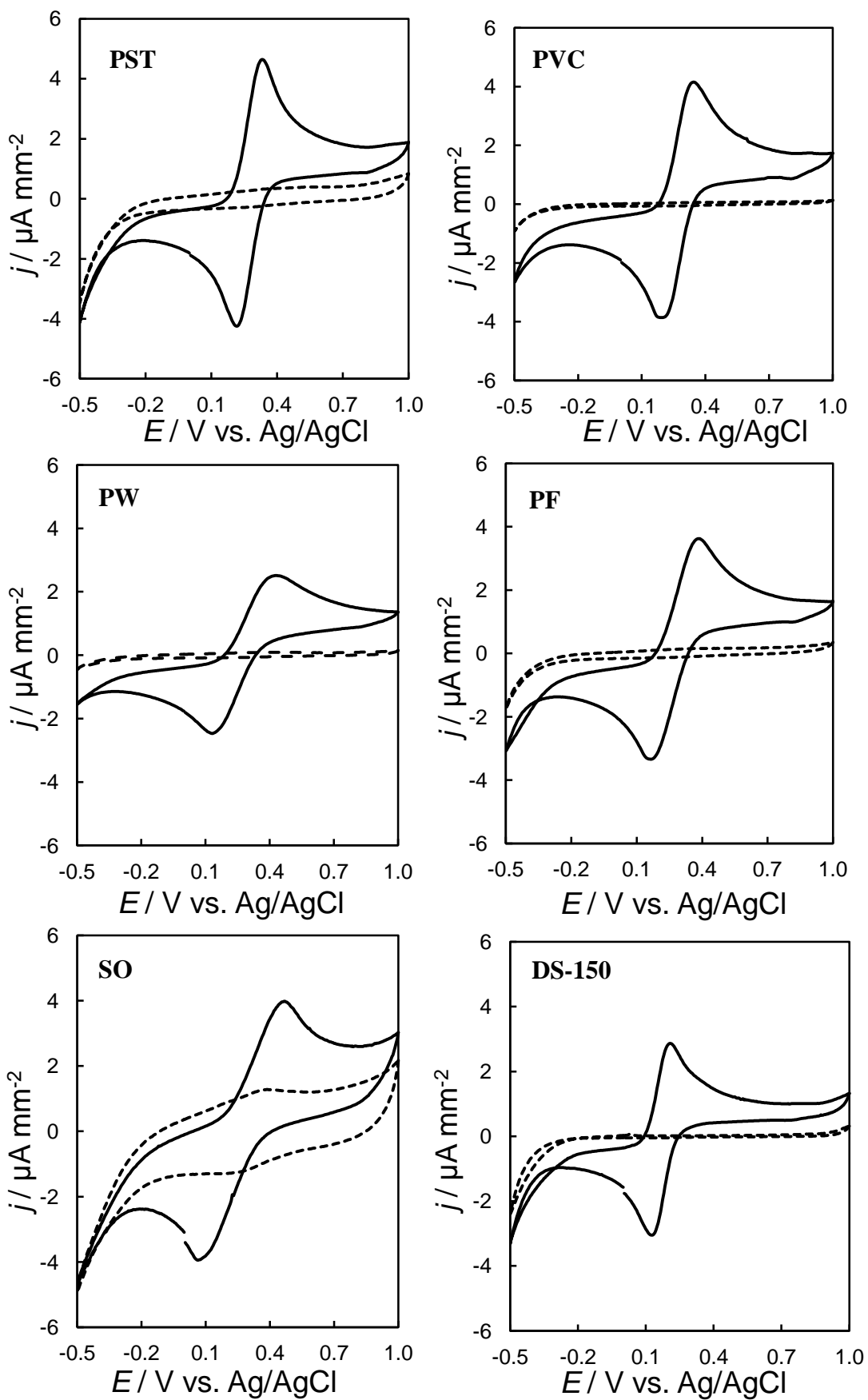
Cyklická voltametrie (Cyclic voltammetry; CV) je metoda využívána ke studiu elektrodoových reakcí. Při CV se na pracovní elektrodu vkládá potenciál (E), který lineárně roste na zvolenou hodnotu a poté zas lineárně klesá (možnost i opačného směru). V užším slova smyslu, potenciostat udržuje v daném momentě určitý potenciál mezi pracovní (CI) a referentní elektrodou (Ag/AgCl) a zároveň měří procházející elektrický proud (I) systémem (mezi pracovní a pomocnou elektrodou) [46,47,48]. Tento typ zapojení představuje standartní tříelektrodový systém. Možnost rozpětí mezních hodnot potenciálu určuje potenciálové okno. V tomto případě bylo zvoleno potenciálové okno od $-0,5$ V do $+1$ V, což zcela vyhovuje použitému redox markeru.

CV lze považovat za dokončenou v momentě, kdy je konečný potenciál shodný s počátečním potenciálem. V našem případě měl počáteční potenciál hodnotu 0 V. Výsledkem CV je cyklický voltamogram, kde lze jednoznačně odečíst hodnotu proudového pozadí (*background current*), která úzce souvisí s kapacitním proudem. Ten vzrůstá v závislosti na ohmickém odporu použité SPCE. Nejnižší proudové pozadí bylo naměřeno u SPCE na bázi PVC ($0,21 \mu\text{A}$), které se svojí hodnotou nejvíce přibližovalo elektrodě DS-150 ($0,09 \mu\text{A}$). Oproti tomu nejvyšší hodnotu vykazovala SPCE obsahující SO ($13,95 \mu\text{A}$).

Kromě toho lze odečíst hodnoty potenciálu píku (E_p) a příslušné proudové odezvy (I_p) pro zvolený redox pár $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Obr. 16 zobrazuje cyklické voltamogramy pro $0,5$ mM roztok pořízených na jednotlivých SPCEs, včetně elektrody komerční. Ta byla vybrána jako standard. Pro možné porovnání zhotovených SPCEs musely být proudové hodnoty přepočítány na proudové hustoty (j), neboť každá elektrody měla různou pracovní plochu.

Nejlepší elektrochemické vlastnosti vykazovaly SPCEs na bázi PVC a PST v porovnání s ostatními připravenými SPCEs. Nejvyšší proudové odezvy byly zaznamenány právě u těchto dvou typů elektrod. Charakterem (tvarem) cyklických voltamogramů se nejvíce blížily právě komerční DS-150.

U těchto zmíněných elektrod byla také získána nejspokojivější opakovatelnost signálu (nezobrazeno) za použití opakující se CV ($n=5$), kde standartní odchylka nepřekračovala hodnotu 3%. Nejméně jasný signál lze zpozorovat u SPCE na bázi SO, kde maximální hodnoty píků nejsou tak zřetelné jako u ostatních SPCEs.



Obr. 16. Porovnání připravených tištěných elektrod.

Za laboratorních podmínek, pro ideálně jednoelektronový reverzibilní systém ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) platí, že rozdíl anodického (E_p^a) a katodického (E_p^c) potenciálu píku odpovídá hodnotě dle Nernstovy rovnice 59 mV [46]. Dále podíl v absolutní hodnotě anodického (I_p^a) a katodického (I_p^c) proudu píku by měl teoreticky odpovídat 1. Tab. 4 zobrazuje výsledky CV, respektive hodnoty E_p^a a E_p^c a jejich rozdílu (ΔE_p) a taktéž odpovídající proudové odezvy.

SPCE na bázi PST poskytovala téměř totožnou hodnotu ΔE_p v porovnání s komerční DS-150. SPCE obsahující PVC jako pojivo vykazovala vyšší ΔE_p , a to pouze o pár desítek milivoltů. Tyto dvě SPCEs se svými parametry nejvíce přibližují elektrodě komerční, respektive poskytují obdobné elektrochemické vlastnosti.

Nejhorší elektrochemické vlastnosti v porovnání s komerční elektrodou byly zaznamenány pro SPCE na bázi SO, kde hodnota ΔE_p dosahovala až 410 mV, což je pěti násobně vyšší hodnota než u komerční DS-150. Toto zvýšení je pravděpodobně způsobeno vlastnostmi CI, které spíše připomínají podobné pastové elektrody. Obecně platí, že na uhlíkových pracovních elektrodách jsou zaznamenávány vyšší rozdíly E_p než je tomu u kovových elektrod, což je způsobeno lepším přenosem náboje.

Nejnižší hodnoty I_p^a a I_p^c vykazovala SPCE obsahující PW. Tím se potvrdilo, že PW vede hůře elektrický proud a svými vlastnostmi se řadí mezi elektrické izolanty. Avšak jednotlivé I_p byly stále téměř čtyřnásobně větší v porovnání s komerční elektrodou DS-150. Oproti tomu nejvyšší hodnoty I_p^a a I_p^c lze pozorovat u elektrody na bázi PVC, PST a SO, kde se jednotlivé hodnoty minimálně lišily.

Tab. 4. Porovnání jednotlivých typů elektrod pomocí $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

SPCE	E_p^a / mV	E_p^c / mV	$\Delta E_p / \text{mV}$	$I_p^a / \mu\text{A}$	$I_p^c / \mu\text{A}$	$\left \frac{I_p^c}{I_p^a} \right / \mu\text{A}$
PST	325	215	110	84,7	-78,0	0,92
PVC	351	200	151	77,1	-72,2	0,94
PW	415	130	285	45,3	-44,4	0,98
PF	375	150	225	65,3	-60,2	0,92
SO	460	50	410	79,2	-78,5	0,99
DS 150	205	125	80	10,2	-13,0	1,27

4. Závěr

Laboratorní příprava SPCEs nabývá každým dnem na čím dál větší popularitě. Hlavním důvodem je možnost zvolení jednotlivých komponent i jejich vzájemný poměr. V tomto ohledu mají laboratorně připravené SPCEs v porovnání s komerčními SPCEs navrch, jelikož u komerční elektrody není uživatel seznámen s charakteristikou jednotlivých komponent. Díky možnosti vlastního výběru může analytik předvídat elektrochemické a fyzikální vlastnosti výsledné SPCE. Dokáže tedy rozhodnout jaký typ SPCE je pro daný typ analýzy v určitém prostředí nejvhodnější.

Cyklická voltametrie dostatečně postačila pro porovnání elektrochemických vlastností námi připravených SPCEs. Obdržené výsledky byly konfrontovány s hodnotami pro komerční SPCE, kterou byla uhlíková DS-150 ze společnosti DropSens. Nicméně je nutno podotknout, že pro získání komplexnějšího názoru, která SPCE vykazuje nejvíce srovnatelné vlastnosti s komerční SPCE, bylo potřeba také porovnat ohmické odpory, časovou stabilitu, stabilitu vůči organickým rozpouštědlům a mechanické vlastnosti.

Nejvíce totožné vlastnosti s komerční SPCE vykazovaly SPCEs na bázi PVC a PST. Ohmické odpory námi připravených SPCEs nabývaly hodnot 533 Ω (PVC) a 322 Ω (PST) vůči SPCE komerční, jejíž ohmický odpor se pohyboval kolem 220 Ω . Obě SPCEs lze charakterizovat jako tvrdé, lesklé materiály, jež výborně přilínají k substrátu stejně jako komerční SPCE. Elektrochemické vlastnosti, respektive rozdíl E_p^a a E_p^c pro redox marker $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ nabývaly podobných hodnot jako u té komerční (80 mV), a to 110 mV (PVC) a 151 mV (PST). Největší rozdíl PVC a PST elektrod je především ve stabilitě vůči organickým rozpouštědlům, kde SPCE na bázi PVC lze považovat za rezistentní i proti silnějším rozpouštědlům (aceton). Zatímco uhlíková vrstva SPCE na bázi PST se začíná rozpouštět už ve slabých organických rozpouštědlech (etanol a acetonitril). Tudíž je nezbytné konstatovat, že SPCE na bázi PST může nalézt uplatnění pouze v analýzách prováděných ve vodných elektrolytech nebo velmi slabých organických rozpouštědlech, což limituje její využití oproti SPCE na bázi PVC.

SPCE na bázi PF a PW vykazují mnohem horší vlastnosti než předešlé elektrody. SPCE obsahující SO se svými vlastnostmi podobá nejméně zvolenému standardu. Ohmický odpor vykazuje trojnásobně vyšší hodnotu a byla zjištěna až pětinašobně vyšší hodnota ΔE_p . Největším nedostatkem této SPCE bývá špatná přilínavost uhlíkové vrstvy k substrátu, což zcela limituje její životnost. Osobně bych doporučil k výrobě CI používat především PVC. CI se bez potíží tiskne na substrát, respektive lehce se roztírá. Vytvrzený CI má

vysokou trvanlivost, nepraská a na povrchu se netvoří praskliny. Nízké hodnoty odporu byly naměřeny právě pro tento typ elektrody. Kromě toho PVC elektrody vykazovaly nejvyšší stabilitu v organických rozpouštědlech.

Tuto práci je nutno chápat jako počáteční krok ve vývoji vodivých inkoustů a z nich vytvořených elektrod. Každému musí být zcela jasné, že v práci nebyl optimalizován obsah pojiva či využití jejich kombinací. Dále by bylo vhodné nasimulovat alespoň nějakou analýzu modelového analytu. Jako inovaci pro zlepšení celkových vlastností CIs bych volil přimísení dalších komponent jako kovového prášku, jejich oxidů, povrchově aktivních látek apod.

5. Reference

1. Morrin A., Killard A. J., Smyth M. R., Electrochemical characterisation of commercial and home-made screen-printed carbon electrodes. *Analytical Letters* **2003**, 36 (9), 2021-2039.
2. Švancara I., Vytřas K., Kalcher K., Walcarius A., Wang, J., Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: A review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis. *Electroanalysis* **2009**, 21 (1), 7-28.
3. http://www.dropsens.com/en/img/productos/screen_printed_elect2.gif [online 20.05.2017]
4. Švancara I., Vytřas K., Metelka, R., Carbon paste electrodes in electroanalytical chemistry. *Journal of the Serbian Chemical Society* **2009**, 74 (10), 1021–1033.
5. Švancara I., Hvízdalová M., Vytřas K., Kalcher K., Novotný R., A microscopic study on carbon paste electrodes. *Electroanalysis* **1996**, 8 (1), 61-65.
6. Švancara I., Schachl K., Testing of unmodified carbon paste electrodes. *Chemické listy* **1999**, 93 (8), 490-499.
7. Cooper J. M., Cass A. E. G., Biosensors; second edition, published in the United States by Oxford University Press. Inc., New York 2004. ISBN 978-0-19-963846-8.
8. Mikysek T., Stočes M., Švancara I., Vytřas K., Možnosti charakterizace uhlíkových pastových elektrod. *Chemické listy* **2014**, 108 (5), 513-518.
9. Švancara I., Vytřas K., Barek J., Zima J., Carbon paste electrodes in modern electroanalysis. *Analytical Chemistry* 2001, 31 (4), 311-345.
10. <https://joshberer.files.wordpress.com/2010/04/ink2.jpg> [online 20.05.2017].
11. http://news.rice.edu/files/2015/06/0608_GRINDING-4-WEB.jpg [online 20.05.2017].
12. Hwang G. H., Han W. K., Park J. S., Kang S. G., Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode. *Talanta* **2008**, 76 (2), 301-308.
13. Prášek J., Uhlíkové nanočástice, grafen, nanotrubičky, fullereny. Published in the Czech Republic by Vysoké učení technické v Brně. Inc., Brno 2011.
14. Dago A., Navarro J., Ariño C., Esteban M., Diaz-Cruz J. M., Carbon nanotubes and graphene modified screen-printed carbon electrodes as sensitive sensors for the determination of phytochelatin in plants using liquid chromatography with amperometric detection. *Journal of Chromatography A* **2015**, 1409 (28), 210-217.
15. Wring S. A., Hart J. P., Chemically modified, screen-printed carbon electrodes. *Analyst* **1992**, 117 (8), 1215-1229.

16. Pech, D., Brunet M., Taberna P. L., Simon P., Fabre N., Mesnilgrete F., Durou H., Elaboration of a microstructured inkjet-printed carbon electrochemical capacitor. *Journal of Power Sources* **2010**, 195 (4), 1266-1269.
17. Ducháček V.. Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití.. 2. vydání, Praha, Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
18. <http://scholarcommons.usf.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=4597&context=etd> [cit. 24.05.2017].
19. <http://www.allcocks.co.uk/blog/wp-content/uploads/2014/03/PIC.jpg> [online 21.05.2017].
20. <https://cs.wikipedia.org/wiki/Polyvinylchlorid#/media/File:PVC-3D-vdW.png> [online 21.05.2017].
21. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Isotactic-polystyrene-chain-from-xtal-3DvdW.png> [online 21.05.2017].
22. Pionteck J., Wypych G., Handbook of Antistatics; second edition. Published in the Canada by ChemTec Publishing. Inc., Toronto 2007. ISBN 978-1-895198-95-9.
23. Mikysek T., Stočes M., Švancara I., Ludvík J., The ohmic resistance for characterisation of carbon nanotube paste electrodes. *RSC Advances* **2012**, 2 (9),3684-3690.
24. Bergamini M. F., Santos D. P., Zanon M. V. B., Screen-printed carbon electrode modified with poly-L-histidine applied to gold(III) determination. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2009**, 20 (1), 100-106.
25. Li G., Liao J. M., Hu G. Q., Ma N. Z., Wu P. J., Study of carbon nanotube modified biosensor for monitoring total cholesterol in blood. *Biosensors and Bioelectronics* **2005**, 20 (10), 2140–2144.
26. Fanjul-Bolado P., Hernández-Santos D., Martín-Pernía A., Costa-García A., Lamas-Ardisana P. J., Electrochemical characterization of screen-printed and conventional carbon paste electrodes. *Electrochimica Acta* **2008**, 53 (10), 3635-3642.
27. Dědík J., Janovcová M., Dejmková H., Barek J., Pecková K., Utilization of unmodified screen-printed carbon electrodes in electroanalysis of organic compounds. *Sensing in electroanalysis* **2011**, 6, 129-138.
28. Bujaloboková M., Trnka P., Progresivní tlustovrstvé technologie v elektronických aplikacích. *Elektro* **2008**, 17 (1), 6-8.
29. Metters J. P., Kadara R. O., Banks C. E., New directions in screen printed electroanalytical sensors: an overview of recent developments. *Analyst* **2011**, 136 (6), 1067-1076.
30. <http://martin.feld.cvut.cz/~pelikano/vyuka/EMT/tlustvrsvy.pdf> [cit. 27.04.2017].

31. Sprik M., Ayala R., Ligand Field Effects on the Aqueous Ru(III)/Ru(II) Redox Couple from an All-Atom Density Functional Theory Perspective. *J. Chem. Theory Comput* **2006**, 2 (5), 1403-1415.
32. <https://www.pineresearch.com/shop/wp-content/uploads/sites/2/cache/remote/i2-wp-com/4055417764.jpg> [online 05. 05. 2017].
33. <https://www.nanoshel.com/wp-content/uploads/2015/05/Screen-Printed-Electrode-Product-Image-624x442.jpg> [online 29. 05. 2017].
34. https://www.edaq.com/highslide/images/large/SE100_amendedbyG.jpg [online 29. 05. 2017].
35. <https://www.palmsens.com/shared/content/uploads/2016/10/AC1.W2-dw2mm-500x500.jpg> [online 29. 05. 2017].
36. Paseková H., Polášek M., Solích P., Sekvenční injekční analýza. *Chemické listy* **1999**, 93 (6), 354-359.
37. http://web.natur.cuni.cz/analchem/pprakt/sia_dus.pdf [online 29. 05. 2017].
38. Yang Y. L., Chuang M. CH., Lou S. L., Wang J., Thick-film textile-based amperometric sensors and biosensors. *Analyst* **2010**, 135 (8), 1230–1234.
39. Stočes M., Švancara I., Bismuth-Trifluoride Modified Carbon Paste Electrode for Electrochemical Stripping Analysis of Heavy Metals. *Int. J. Electrochem. Sci* **2013**, 8 (4), 56757-5671.
40. Silwana B., Iwuoha E., Somerset V., Van der Horst CH., Screen-printed carbon electrodes modified with a bismuth film for stripping voltammetric analysis of platinum group metals in environmental samples. *Electrochimica Acta* **2014**, 128, 119–127.
41. Dal Borgo S., Sopha H., Smarzewska S., Hočevár S. B., Švancara I., Metelka R., Macroporous bismuth film screen-printed carbon electrode for simultaneous determination of Ni(II) and Co(II). *Electroanalysis* **2015**, 27 (1), 209-216.
42. Khaled E., Hassan H. N. A., Habib I. H. I., Metelka R., Chitosan modified screen printed carbon electrode for sensitive analysis of heavy metals. *International journal of electrochemical science* **2010**, 5 (2), 158-167.
43. Khaled E., Mohamed G. G., Awad T., Disposal screen-printed carbon paste electrodes for the potentiometric titration of surfactants. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2008**, 135 (1), 74-80.
44. Mohamed G. G., Awad T. El-Shabat M. F., Al-Sabagh A. M., Migahed M. A. New screen-printed ion-selective electrodes for potentiometric titration of

cetyltrimethylammonium bromide in different civilic media. *Electroanalysis* **2010**, 22 (21), 2587-2599.

45. http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/2_6/2_6_3.html [online 18.06.2017].
46. Sýs M., Khaled E., Metelka R., Vytřas K., Electrochemical characterisation of novel screen-printed carbon paste electrodes for voltammetric measurements. *Journal of the Serbian Chemical Society* **2017**. Doi:10.2298/JSC170207048S.
47. http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka_voltametrie.pdf [online 20.06.2017].
48. https://vscht.cz/kat/download/lab_cyklovoltametrie.doc [online 20.06.2017].