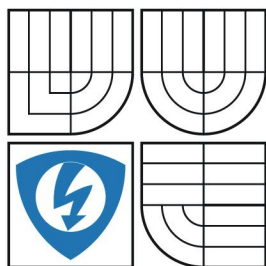


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNologiÍ

ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

TLUSTOVRSTVÉ SENZORY PRO DETEKCI TĚŽKÝCH KOVŮ

THICK-FILM SENSORS FOR HEAVY METALS DETECTION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

JIŘÍ POLICKÝ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. JAN PRÁŠEK, Ph.D.

BRNO 2008

LICENČNÍ SMLOUVA

POSKYTOVANÁ K VÝKONU PRÁVA UŽÍT ŠKOLNÍ DÍLO

uzavřená mezi smluvními stranami:

1. Pan/paní

Jméno a příjmení: Jiří Polický
Bytem: Příkopy 1105, 54701, Náchod
Narozen/a (datum a místo): 10.3.1985, Náchod

(dále jen "autor")

a

2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
se sídlem Údolní 244/53, 60200 Brno 2
jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:
Ing. Edita Hejátková

(dále jen "nabyvatel")

Článek 1

Specifikace školního díla

1. Předmětem této smlouvy je vysokoškolská kvalifikační práce (VŠKP):

- ☐ disertační práce
- ☐ diplomová práce
- ☒ bakalářská práce

jiná práce, jejíž druh je specifikován jako

(dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP: Tlustovrstvé senzory pro detekci těžkých kovů

Vedoucí/školitel VŠKP: Ing. Jan Prášek, Ph.D.

Ústav: Ústav mikroelektroniky

Datum obhajoby VŠKP:

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v:

- ☐ tištěné formě - počet exemplářů
- ☐ elektronické formě - počet exemplářů

2. Autor prohlašuje, že vytvořil samostatnou vlastní tvůrčí činností dílo shora popsané a specifikované. Autor dále prohlašuje, že při zpracovávání díla se sám nedostal do rozporu s autorským zákonem a předpisy souvisejícími a že je dílo dílem původním.
3. Dílo je chráněno jako dílo dle autorského zákona v platném znění.
4. Autor potvrzuje, že listinná a elektronická verze díla je identická.

Článek 2

Udělení licenčního oprávnění

1. Autor touto smlouvou poskytuje nabyvateli oprávnění (licenci) k výkonu práva uvedené dílo nevýdělečně užít, archivovat a zpřístupnit ke studijním, výukovým a výzkumným účelům včetně pořizování výpisů, opisů a rozmnoženin.
2. Licence je poskytována celosvětově, pro celou dobu trvání autorských a majetkových práv k dílu.
3. Autor souhlasí se zveřejněním díla v databázi přístupné v mezinárodní síti
 - ☒ ihned po uzavření této smlouvy
 - ☐ 1 rok po uzavření této smlouvy
 - ☐ 3 roky po uzavření této smlouvy
 - ☐ 5 let po uzavření této smlouvy
 - ☐ 10 let po uzavření této smlouvy(z důvodu utajení v něm obsažených informací)
4. Nevýdělečné zveřejňování díla nabyvatelem v souladu s ustanovením § 47b zákona č. 111/1998 Sb., v platném znění, nevyžaduje licenci a nabyvatel je k němu povinen a oprávněn ze zákona.

Článek 3

Závěrečná ustanovení

1. Smlouva je sepsána ve třech vyhotoveních s platností originálu, přičemž po jednom vyhotovení obdrží autor a nabyvatel, další vyhotovení je vloženo do VŠKP.
2. Vztahy mezi smluvními stranami vzniklé a neupravené touto smlouvou se řídí autorským zákonem, občanským zákoníkem, vysokoškolským zákonem, zákonem o archivnictví, v platném znění a popř. dalšími právními předpisy.
3. Licenční smlouva byla uzavřena na základě svobodné a pravé vůle smluvních stran, s plným porozuměním jejímu textu i důsledkům, nikoliv v tísní a za nápadně nevýhodných podmínek.
4. Licenční smlouva nabývá platnosti a účinnosti dnem jejího podpisu oběma smluvními stranami.

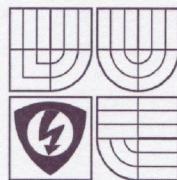
V Brně dne:

.....

Nabyvatel

.....

Autor



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav mikroelektroniky

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Mikroelektronika a technologie

Student: Polický Jiří
Ročník: 3

ID: 77826
Akademický rok: 2007/08

NÁZEV TÉMATU:

Tlustovrstvé senzory pro detekci těžkých kovů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s technologií tlustých vrstev v oblasti senzorů. Prostudujte možnosti stanovení těžkých kovů. Na základě získaných znalostí navrhnete modifikaci standardního tlustovrstvého senzoru tak, aby byl tento senzor schopný reprodukovatelně detekovat těžké kovy s citlivostí blížíící se alespoň současným hygienickým předpisům. Tento senzor proměřte a porovnejte se současnými hygienickými limity.

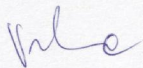
DOPORUČENÁ LITERATURA:

podle pokynů vedoucího práce

Termín zadání: 5.10.2007

Termín odevzdání: 30.5.2008

Vedoucí projektu: Ing. Jan Prášek, Ph.D.


prof. Ing. Radimír Vrba, CSc.
předseda oborové rady



UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

Abstrakt

Tato práce se zabývá problematikou detekce těžkých kovů s použitím senzorů vyrobených technologií tlustých vrstev. Je zde popsána výroba tlustovrstvého senzoru metodou síťotisku a elektrochemické analytické metody pro stanovení chemických prvků v elektrolytu. Bylo použito několik komerčních i vyrobených tlustovrstvých past na bázi uhlíku pro pracovní elektrody senzorů. Vlastnosti past byly ověřovány při detekci iontů kadmia v základním roztoku chloridu draselného metodou diferenčně pulzní voltametrie. Nejlepších výsledků bylo dosaženo elektrodou s obsahem uhlíkových nanotrubic označenou NM22 při oxidaci kadmia. S tímto materiálem pracovní elektrody bylo dosaženo detekčního limitu $20 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$.

Abstract

This work covers an area of heavy metals detection using thick-film sensors. Fabrication of screen-printed thick-film sensor and electrochemical analytical methods for detection of chemical elements in aqueous solutions are described in this work. Several commercial and own prepared thick-film pastes were used for carbon based working electrodes. The electrochemical properties of the pastes were examined by cadmium ions detection in potassium chloride solution using differential pulse voltammetry. The best results were achieved on the electrode made of direct grown carbon nanotubes on the electrode layer NM22. A detection limit $20 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ was reached with this working electrode material during oxidation process.

Klíčová slova

Technologie tlustých vrstev, Těžké kovy, Senzor, Elektroda, Diferenční pulsní voltametrie

Keywords

Thick film technology, Heavy metals, Sensor, Electrode, Differential pulse voltammetry

Bibliografická citace mé práce:

POLICKÝ, J. *Tlustovrstvé senzory pro detekci těžkých kovů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008. 62 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jan Prášek, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že svůj semestrální projekt na téma Tlustovrstvé senzory pro detekci těžkých kovů jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího semestrálního projektu a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedeného semestrálního projektu dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením tohoto projektu jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 30. května 2008

.....

podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Janu Práškoví, Ph.D., Ing. Jaromíru Hubálkovi, Ph.D. a týmu Doc. Ing. Reného Kizeka, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mého semestrálního projektu.

V Brně dne 19. květena 2008

.....

podpis autora

OBSAH

1	ÚVOD	14
2	TLUSTOVRSTVÁ TECHNOLOGIE.....	15
2.1	SÍTOTISK	15
3	ELEKTROCHEMIE.....	17
3.1.1	<i>Elektrochemický článek</i>	<i>17</i>
3.1.2	<i>Galvanický článek.....</i>	<i>18</i>
3.1.3	<i>Elektrochemický článek jako elektrolyzér.....</i>	<i>18</i>
3.1.4	<i>Vlastnosti článku, jímž protéká elektrický proud.....</i>	<i>18</i>
3.2	POUŽÍVANÉ ELEKTRODY	18
3.2.1	<i>Elektrody prvního druhu (indikační)</i>	<i>18</i>
3.2.2	<i>Elektrody založené na rovnováze mezi oxidem kovu a kovem (indikační) 19</i>	
3.2.3	<i>Elektrody oxidačně - redukční (indikační)</i>	<i>19</i>
3.2.4	<i>Membránové elektrody (indikační).....</i>	<i>19</i>
3.2.5	<i>Elektrody druhého druhu (referenční)</i>	<i>19</i>
4	ELEKTROCHEMICKÉ ANALYTICKÉ METODY	20
4.1	ZÁKLADNÍ ROZDĚLENÍ ELEKTROCHEMICKÝCH ANALYTICKÝCH METOD	20
4.2	AMPEROMETRIE	20
4.3	POLAROGRAFIE.....	20
4.3.1	<i>Rtuťová kapková elektroda</i>	<i>21</i>
4.4	VOLTAMETRIE	23
4.4.1	<i>Diferenční pulzní voltametrie (DPV).....</i>	<i>24</i>
4.4.2	<i>Rozpouštěcí (stripping) voltametrie.....</i>	<i>24</i>
4.4.3	<i>“Square wave” voltametrie</i>	<i>25</i>
4.5	NESTACIONÁRNÍ ELEKTROCHEMICKÉ METODY	26
4.5.1	<i>Lineární voltametrie</i>	<i>26</i>
4.5.2	<i>Cyklická voltametrie</i>	<i>26</i>
4.5.3	<i>Voltametrické elektrody.....</i>	<i>27</i>
4.5.4	<i>Potenciálové rozsahy jednotlivých elektrod</i>	<i>28</i>
4.5.5	<i>Zapojení obvodu pro voltametrická měření.....</i>	<i>29</i>
4.5.6	<i>Příprava roztoku k analýze</i>	<i>29</i>
5	SENZORY	31
5.1	ZÁKLADNÍ PARAMETRY SENZORŮ	31
6	MODIFIKACE ELEKTROD	33
6.1	UHLÍKOVÉ NANOTRUBICE	33
6.2	BIOSENZORY.....	34
6.2.1	<i>Protilátka.....</i>	<i>34</i>
6.2.2	<i>Metalothionein.....</i>	<i>34</i>

7	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	36
7.1.1	<i>Měřicí aparatura.....</i>	36
7.2	POUŽITÉ TYPY PRACOVNÍCH ELEKTROD	36
7.3	VÝROBA VLASTNÍCH PAST:.....	38
7.3.1	<i>C13.....</i>	38
7.3.2	<i>C14.....</i>	39
7.3.3	<i>N13.....</i>	39
7.4	MĚŘICÍ METODA TLUSTOVRSTVÝCH SENZORŮ	39
7.5	PRAKTICKÁ MĚŘENÍ	40
7.6	POROVNÁNÍ ZMĚŘENÝCH VÝSLEDKŮ VYBRANÝCH ELEKTROD	46
7.6.1	<i>Uhlíková špička.....</i>	47
7.6.2	<i>Dot Blot.....</i>	51
7.6.3	<i>Modifikovaná pastová elektroda.....</i>	53
7.7	HYGIENICKÝ LIMIT KADMIA	53
8	ZÁVĚR.....	55
	LITERATURA.....	57

Seznam obrázků

Obr. 1 Princip sítotisku [1].....	15
Obr. 2 Příklad síta [8].....	16
Obr. 3 Příklad teplotního profilu na výpal tlusté vrstvy (30 minut) [10].....	16
Obr. 4 Elektrochemický článek [6].....	17
Obr. 5 Náskres (vlevo) a realizace (vpravo) polarografu J. Heyrovského [16].....	21
Obr. 6 Příklad polarizační křivky základního elektrolytu.....	21
Obr. 7 Tradiční rtuťová kapková elektroda [6]	22
Obr. 8 Polarizační křivky pro elektrochemicky reverzibilní a ireverzibilní děje [6].....	23
Obr. 9 Vložený potenciál a měřený signál v metodě diferenční pulzní voltametrie [6].....	24
Obr. 10 Schematické znázornění elektrochemické rozpouštěcí analýzy (I - koncentrační fáze, II – rozpouštěcí fáze) [6]	25
Obr. 11 Potenciálový program a proudová odezva v metodě S.W. polarografie [6]	26
Obr. 12 Katodicko-anodický voltamogram [20]	27
Obr. 13 Rotující disková elektroda (RDE).....	28
Obr. 14 Zapojení elektrického obvodu v a) dvoelektrodovém a b) tříelektrodovém uspořádání [6]	29
Obr. 15 Obecné znázornění funkce senzoru [3]	31
Obr. 16 Model uhlíkových nanotrubic a) jednotěnná b) víceštěnná [25].....	34
Obr. 17 Model metalothioneinu.....	35
Obr. 18 Sestava aparatury [7].....	36
Obr. 19 SEM analýza WE připravených přímou depozicí CNTs na povrchu elektrody [29].	37
Obr. 20 Vyrobené TLV senzory	38
Obr. 21 Plocha elektrody stanovená na Olympus SZ 61	38
Obr. 22 Příklad voltamogramu – elektroda K7- oxidace kadmia.....	41
Obr. 23 Kalibrační křivky komerčně dodávaných TLV past K7 – 7102, K8 - BQ221 od firmy DuPont	41

Obr. 24 Kalibrační křivky past s obsahem grafitu – vlastní výroba	42
Obr. 25 Kalibrační křivky elektrod realizovaných přímým růstem CNTs na povrchu elektrody – oxidace	43
Obr. 26 Kalibrační křivky elektrod realizovaných přímým růstem CNTs na povrchu elektrody – redukce.....	43
Obr. 27 Elektrody s obsahem uhlíkových nanotrubic, PalmSens.....	45
Obr. 28 Kalibrační křivka elektrody N13	45
Obr. 29 Porovnání "nejlepších" elektrod	46
Obr. 30 Porovnání kalibračních křivek elektrod C14 a N13.....	47
Obr. 31 Uhlíková špička	47
Obr. 32 Potenciostat PalmSens.....	48
Obr. 33 Závislost výstupního proudu na době akumulace $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	48
Obr. 34 Kalibrační křivka $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	49
Obr. 35 Analýza reálných vzorků kukuřičné mouky kontaminované ionty kadmia	50
Obr. 36 Závislost výstupního proudu na době akumulace $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	50
Obr. 37 Kalibrační křivka $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ měřená na uhlíkové špičce	51
Obr. 38 Postup Dot Blot.....	52
Obr. 39 Výsledek Dot Blot.....	52
Obr. 40 Závislost výstupního proudu na době interakce MT a $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	53

1 Úvod

V dnešní přetechnizované společnosti jsme obklopeni senzory na každém našem kroku. Slouží například k hlídání nás a našeho majetku při vzniku nestandardních situací, např. při požáru nebo při úniku nebezpečných látek. Kromě toho nám také velkou mírou život ulehčují, např. za nás dávají pokyny dalším elektronickým systémům při dokončení nějaké operace, apod.

Dnešní životní prostředí se značně změnilo, zdroje pitné vody se zhoršily, v zemědělských produktech se objevují dusičnany a další řada nežádoucích látek. Stále častěji se setkáváme s negativními vlivy ovzduší na lidský organismus. Proto je nutnost tyto polutanty sledovat a pokusit se omezovat jejich výskyt v přírodě.

S rostoucí integrací v elektronických obvodech se objevila potřeba nahradit klasické součástky jinými vhodnými prvky s menšími rozměry [1]. Často jsou rozhodující i nízké výrobní náklady. To s sebou přináší mimo jiné požadavek na jednoduchou a levnou technologii. Tyto skutečnosti daly podnět k vzniku a rozšiřování tlustovrstvých technologií [1]. Tlustovrstvá technologie byla na počátku využívána pro výrobu hybridních integrovaných obvodů, zejména pro výrobu speciálních integrovaných obvodů, prototypů a malých sérií v aplikacích, kde nebylo možné použít monolitické integrované obvody [1]. Dnes již tato technologie ztrácí vlivem stále se zdokonalující technologie povrchové montáže na svém významu, a její zaměření se upíná spíše do nekonvenčních aplikací, jako jsou topné elementy, rychlotavné pojistky a displeje [2], [3]. S úspěchem se tato technologie využívá i při výrobě senzorů [3], [4]. Důvodem použití je relativně levný, nevakuový způsob vytváření vrstev specifických vlastností.

Ke stanovení látek v roztoku se kromě jiných, většinou optických technik, využívá elektrochemické analýzy pomocí polarografie a voltametrie [5]. Polarografie je založena na elektrolyze roztoků s využitím rtuťové kapkové elektrody [5]. Polarografie byla velmi oblíbenou a přesnou metodou minulého století. Vzhledem k toxicitě rtuti je stále větší snahou tuto elektrodu nahradit jinými, většinou tuhými, elektrodami. Proto je v dnešní době více využívána voltametrie [5]. Je to elektrochemická analytická metoda podobná polarografii využívající ke své činnosti tuhých elektrod, jako jsou například platinové, zlaté nebo grafitové elektrody [6], [7].

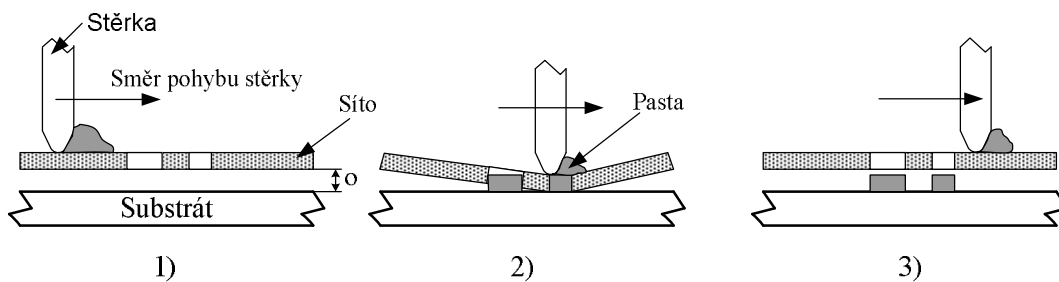
2 Tlustovrstvá technologie

Pojmem tlustá vrstva (TLV) označujeme vrstvu, jejíž tloušťka je podstatně větší než střední volná dráha elektronu (5 až 80 mikrometrů). Střední volná dráha je dráha, kterou urazí částice mezi dvěma srážkami [1]. Typická tloušťka tlustých vrstev se pohybuje v desítkách μm . Tlusté vrstvy jsou nanášeny ve formě tlustovrstvých past obvykle sítotiskem. Jedná se o nehomogenní směsi několika složek a vyznačují se dobrými tixotropními vlastnostmi, což znamená, že pasta při průběhu sítotisku mění svoji viskozitu. Materiály (pasty) pro výrobu tlustých vrstev se skládají z funkční složky, která zajišťuje žádané elektrické vlastnosti vrstvy, pojivové složky zajišťující dostatečnou viskozitu během nanášení (během výpalu se tato složka odpaří) a tavivovou složku, která drží pohromadě částice funkční složky a zajišťuje rovněž jejich adhezi k podložce. Pasty se podle jejich funkce dělí na vodivé, odporové, dielektrické, izolační a ochranné. Podle použitého materiálu matrice můžeme TLV pasty rozdělit na anorganické a polymerní. Jejich základním rozdílem je teplota pro vytvrzování natištěné vrstvy. Polymerní se vytvrzují do teploty přibližně 200°C , vrstvy z anorganických past se vypalují při teplotách nad 800°C . Nevýhody polymerních past je omezená pracovní teplota a špatná odolnost vůči vlhkosti [8].

2.1 Sítotisk

Sítotisk je nejrozšířenější metoda vytváření tlustých vrstev. Princip je zobrazen na obr. 1. Nad podložkou (nejčastěji z korundové keramiky - Al_2O_3) je ve vhodné vzdálenosti (odtrh síta) umístěno síto s požadovaným motivem obr. 2 [9]. Tištěná pasta se nanese na horní plochu síta a pomocí třerky (pryžová, kovová) [9] je protlačována skrz síto na podložku. Třerka jednak tlačí přebytečnou pastu před sebou a zároveň také prohýbá síto, aby došlo ke kontaktu s podložkou a byl vytvořen motiv.

Kvalita tisku je podle [1], [8] ovlivněna viskozitou pasty, úhlem smáčení mezi pastou a sítom, úhlem smáčení mezi pastou a podložkou, rozměry ok, tloušťkou vlákna síta, tvarem a rychlostí pohybu třerky, tloušťkou emulze a drsností podložky.

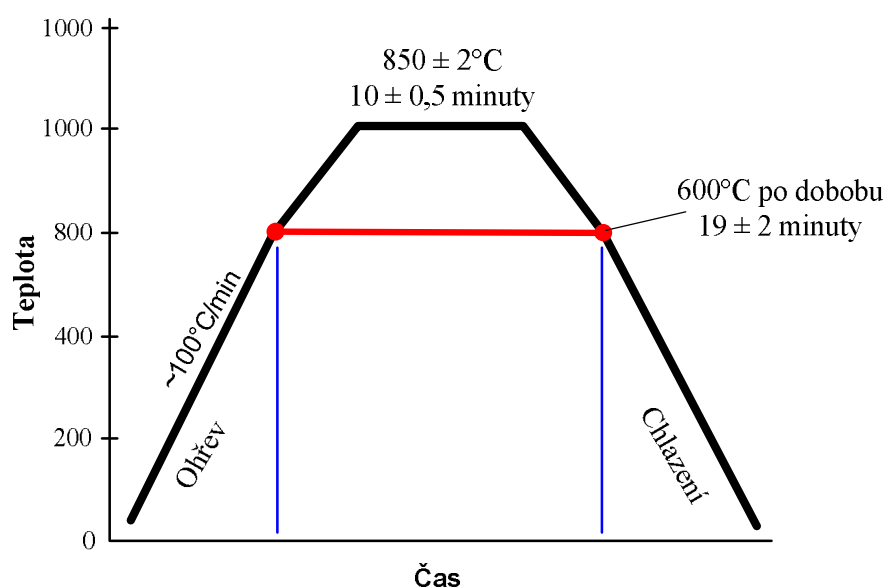


Obr. 1 Princip sítotisku [1]



Obr. 2 Příklad síta [8]

Dalším technologickým krokem je výpal natištěné pasty, který probíhá v průběžných pecích s vysokou přesností nastavení teploty ($\pm 2^\circ\text{C}$). Dochází k „usazování“ funkční složky v tavivové, která vytváří vazbu se substrátem. Anorganické vrstvy se vypalují při teplotách nad 800°C a polymerní vrstvy okolo 200°C . Při výpalu je nutné dodržet teplotní profil (průběh teplot během doby výpalu), který udává výrobce pasty v produktových listech. Příklad teplotního profilu je na obr. 3. V našem případě je použita pec s označením TFF51-436N26GT od firmy BTU [10].



Obr. 3 Příklad teplotního profilu na výpal tlusté vrstvy (30 minut) [10]

3 Elektrochemie

3.1.1 Elektrochemický článek

Elektrochemický článek (obr. 4) je základním prvkem elektrochemických analytických metod založených na redoxní reakci. Oba redoxní partneři (elektrody) jsou zde fyzicky odděleni. Přenos elektronů mezi elektrodami je umožněn vnějším vodičem. Elektrochemický článek je tvořen minimálně dvěma elektrodami (poločláanky). Elektroda je kontakt dvou nebo více navzájem nemísitelných vodivých fází, na jejichž rozhraní dochází k redoxním reakcím nebo k výměně elektricky nabitých částic. Výsledkem elektrodové reakce je elektrodový potenciál popsáný Nernstovou rovnicí (1) [6], [11].

$$U_{el} = \frac{RT}{nF} \ln(K) \quad (1)$$

U_{el} potenciál kovové elektrody [V]

R molární plynová konstanta přibližně $8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T termodynamická teplota buňky ($\sim 293 \text{ K}$)

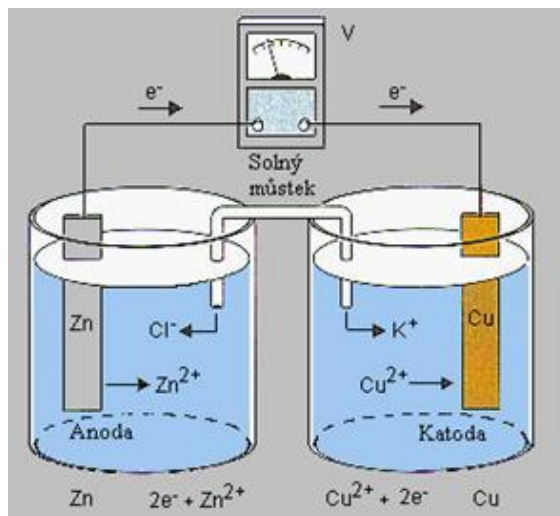
F Faradayova konstanta $96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, tj. náboj 1 mol elektronů

n udává úhrnný náboj zkoumaného iontu

K poměr koncentrace draselných iontů uvnitř a vně buňky

Anoda je elektroda, na které dochází k oxidaci, katoda je elektroda, na které probíhá redukce. Elektrodový potenciál jednotlivých elektrod nelze přímo měřit, měřitelný je pouze potenciálový rozdíl napětí: $\Delta E = E_K - E_A$

Elektrochemický článek se může chovat jako galvanický článek nebo jako elektrolyzátor.



Obr. 4 Elektrochemický článek [6]

3.1.2 Galvanický článek

V galvanickém článku probíhají redoxní reakce spontánně. Napětí galvanického článku $\Delta E > 0$. Využití v rovnovážné potenciometrii, kde článkem neteče elektrický proud. Neprochází-li článkem elektrický proud, dochází na elektrodách pouze k výměnným reakcím. Chemické složení článku se při rovnovážné potenciometrii v průběhu analýzy nemění [6].

3.1.3 Elektrochemický článek jako elektrolyzátor

Reakce v tomto článku neprobíhají samovolně: $\Delta E < 0$. Článku je nutno dodávat energii z vnějšího zdroje. Směr pohybu nabitých částic je opačný ve srovnání s galvanickým článkem. Elektrolytického článku se využívá v polarografii, voltametii, ampérometrii, coulometrii a elektrogravimetrii [6].

3.1.4 Vlastnosti článku, jímž protéká elektrický proud

Elektrický proud zde teče jednak pevnou fází (elektronová vodivost) a jednak roztokem elektrolytu (iontová vodivost). Iontová vodivost je spojena s transportem látky (iontů), elektronová nikoliv. Na rozhraní obou typů vodičů dochází při průchodu proudu k elektrodovému procesu. Elektrodový proces je spojen s konverzními reakcemi, při nichž se mění složení článku.

Základní fáze elektrodového procesu jsou:

- transport látky z roztoku k povrchu tuhé fáze (difúze, konvekce, migrace),
- vlastní elektrodová reakce (reakce přenosu náboje),
- transport produktů reakce od povrchu tuhé fáze do roztoku.

Pokud na některé z elektrod nemůže elektrodový proces probíhat, proud článkem neteče. V případě, že některý z kroků elektrodového procesu není dostatečně rychlý, teče článkem proud nižší, než by při daném napětí tekla v systému s pouze elektronovou vodivostí. V obou uvedených případech dochází k polarizaci elektrod.

3.2 Používané elektrody

3.2.1 Elektrody prvního druhu (indikační)

Příkladem je stříbrná elektroda realizována kovem ponořeným do roztoku svých iontů. Potenciál elektrody závisí na aktivitě vlastních iontů podle Nernstovy rovnice. Do této skupiny lze zařadit i vodíkovou elektrodu používanou k měření pH.

3.2.2 Elektrody založené na rovnováze mezi oxidem kovu a kovem (indikační)

Jako příklad lze uvést antimonovou, bizmutovou či telurovou elektrodu. Potenciál takovéto elektrody závisí na pH roztoku (koncentraci vodíkových iontů). Redoxní reakce se zde účastní velmi tenká vrstvička oxidu na povrchu elektrody. Výhodou těchto elektrod je jejich mechanická odolnost a jednoduchost. Antimonové elektrody nelze použít v silně kyselých nebo zásaditých roztocích. Bizmutová elektroda se doporučuje pro měření pH v silně alkalické oblasti. Závislost potenciálu těchto elektrod na pH nebývá lineární [6].

3.2.3 Elektrody oxidačně - redukční (indikační)

Příkladem je platinová nebo zlatá elektroda. Elektroda zprostředkovává výměnu elektronů mezi oxidovanou a redukovanou formou. Tyto elektrody slouží k měření redoxního potenciálu popsaného Petersovou rovnicí [6].

3.2.4 Membránové elektrody (indikační)

Jsou tvořeny membránou, která zcela odděluje dva roztoky. Membrána i roztoky obsahují určitý iont, který se může účastnit výměnné reakce mezi roztokem a membránou. Potenciál membránové elektrody je určován výměnou iontů mezi membránou a roztokem, nikoliv redoxní reakcí. Membránové elektrody jsou základem iontově selektivních elektrod, které se dělí na elektrody s pevnou a elektrody s kapalnou membránou. Mezi nejčastěji používané ISE patří skleněná elektroda pro měření pH.

Membrány lisované z polykrystalických materiálů (sulfidů těžkých kovů) se využívají pro stanovení například Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} (heterogenní membrány) [6].

3.2.5 Elektrody druhého druhu (referenční)

Jsou tvořeny kovem, který je pokrytý jeho málo rozpustnou solí. Aniont stejný jako je tato sůl musí být obsažen ve zkoumaném roztoku. Potenciál elektrody je zde řízen koncentrací aniontu, se kterým kationty soli na elektrodě tvoří nerozpustnou sloučeninu. Patří sem například kalomelová (chlorid rtuťový) nebo argentchloridová elektroda [12], [13], [14]. Potenciály elektrod druhého druhu jsou uvedeny v [15].

4 Elektrochemické analytické metody

Elektrochemické analytické metody slouží ke stanovení chemického prvku v elektrolytu. Jsou založeny na měření některé z elektrických veličin (napětí na elektrodách, procházející elektrický proud, spotřebovaný náboj, vodivost roztoku, relativní permitivita). Měřená veličina musí být jednoznačně závislá na koncentraci stanovované látky [6].

4.1 Základní rozdělení elektrochemických analytických metod

Metody založené na redoxní reakci [6]

Metody, při nichž článkem neprochází elektrický proud

- rovnovážná potenciometrie

Metody, při nichž elektrický proud článkem prochází

Metody, při nichž se obsah analytu ve vzorku elektrolýzou změní zanedbatelně

- amperometrie
- polarografie
- voltametrie

Metody založené na kvantitativní přeměně analytu [6]

- elektrogravimetrie
- coulometrie

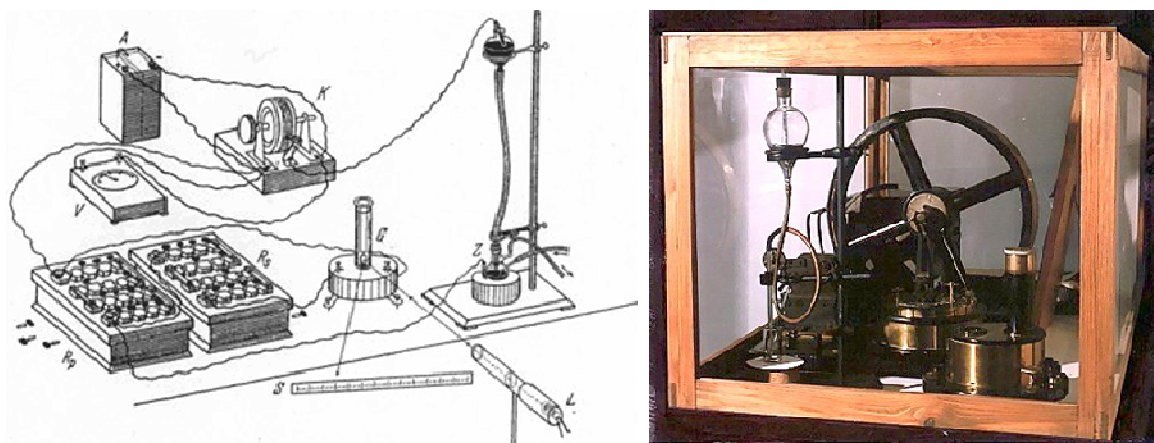
4.2 Amperometrie

Amperometrie je metoda odvozená od voltametrie. Analyt je stanoven z velikosti proudu tekoucího pracovní elektrodou, na kterou je vložen konstantní potenciál (s časem se nemění). Potenciál je volen tak, aby elektrodou tekla limitní proud analytu. Instrumentace pro amperometrickou analýzu se shoduje s voltametrickou instrumentací [6].

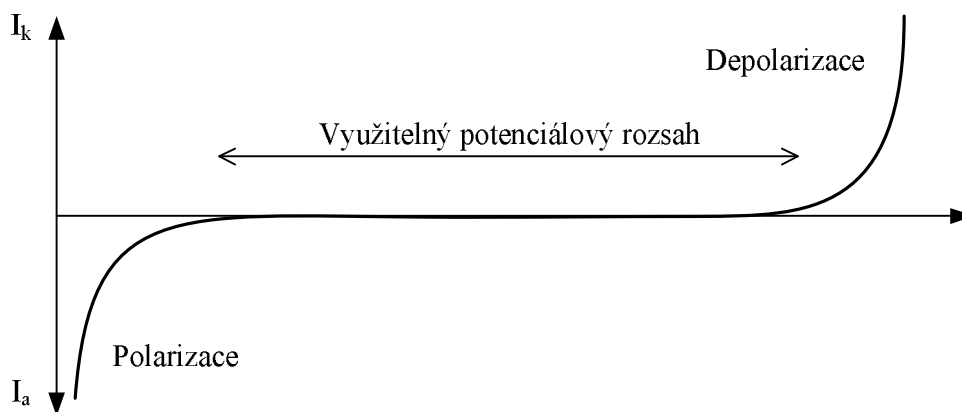
4.3 Polarografie

Objev polarografie je spojen se jménem profesora Jaroslava Heyrovského (obr. 5), který za polarografii získal Nobelovu cenu za chemii v roce 1959. Tradiční polarografie prošla za dobu své existence rozsáhlým vývojem. V současné době v laboratořích převládá v používání voltametrických technik s eliminací nabíjecího proudu a s akumulací analytu. Jako polarografie se označuje z historických důvodů voltametrie používající jako pracovní elektrodu rtuťovou kapající elektrodu.

Používané elektrochemické články jsou sestavované z polarizovatelné pracovní elektrody a z nepolarizovatelné referenční elektrody. Obě metody, polarografie i voltametrie, jsou založeny na měření polarizačních křivek (obr. 6), což je závislost proudu tekoucího pracovní elektrodou na jejím potenciálu. Chybí-li v roztoku látka, která by způsobovala redoxní reakci, dochází k polarizaci pracovní elektrody a proud jí neteče. V opačném případě, je velikost anodického nebo katodického proudu mírou koncentrace depolarizátoru.



Obr. 5 Nákres (vlevo) a realizace (vpravo) polarografu J. Heyrovského [16]

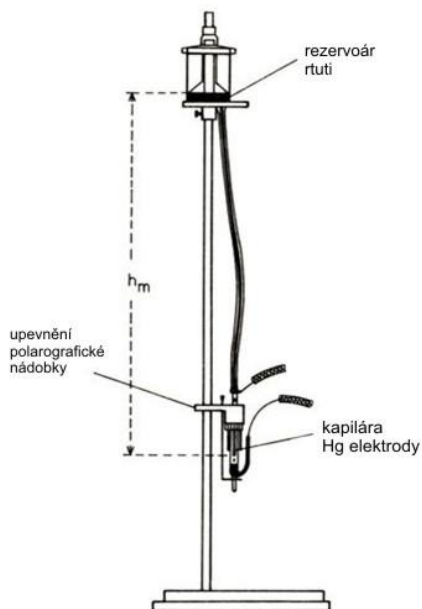


Obr. 6 Příklad polarizační křivky základního elektrolytu [6]

4.3.1 Rtuťová kapková elektroda

Rtuť se z rezervoáru přivádí kapilárou (průměr 0,05 mm) do analyzovaného roztoku. Výška sloupce rtuti se upravuje tak, aby se kapka odtrhla v intervalu 2 - 5 sekund. Povrch elektrody se v průběhu analýzy periodicky obnovuje. Reprodukovatelnost měření polarizačních křivek je velmi dobrá. Rtuť vykazuje značné přepětí vodíku. Proto lze elektrodu

polarizovat až ke značně negativním potenciálům ($-2,6\text{ V}$), aniž by se rozkládal základní elektrolyt. Obor pozitivních potenciálů je omezen anodickým rozpouštěním rtuti ($+0,4\text{ V}$). Na elektrodě se vylučuje velmi malé množství depolarizátoru, složení roztoku se v průběhu analýzy prakticky nemění. Rtuťová kapková elektroda je znázorněna na obr. 7.

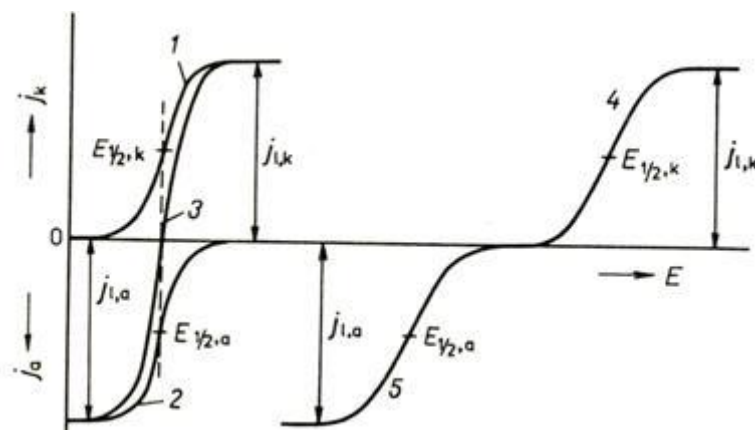


Obr. 7 Tradiční rtuťová kapková elektroda [6]

Polarizace a depolarizační děje na elektrodách

Při polarografické analýze nejprve sledujeme pomalý, velmi nízký lineární nárůst proudu daný nabíjecím proudem. Pokud je v roztoku přítomen pouze základní elektrolyt (KCl), dojde asi při $-1,8\text{ V}$ k náhlému prudkému nárůstu proudu, neboť se začnou redukovat K^+ ionty. Dosažení značných záporných potenciálů na rtuťové elektrodě je umožněno velkým přepětím vodíku na rtuti. Podobně se v oblasti kladných potenciálů uplatňuje kyslíkové přepětí na Pt elektrodě. V rozsáhlém rozmezí vloženo napětí E vzniká v článku polarizační napětí E_p namířené proti napětí vnucovanému elektrodám. Rozlišujeme koncentrační a přenosovou polarizaci [6].

Látky, které se elektrolytických procesů účastní, se proto označují depolarizátory. Depolarizátory jsou látky, jejichž přítomnost v roztoku se projeví nárůstem protékajícího proudu v důsledku oxidace, nebo redukce probíhající na elektrodě. Výsledkem je vznikem charakteristické vlny [5]. Na obrázku (obr. 8) je znázorněno 5 oblastí probíhajících dějů. 1 – katodická reverzibilní, 2 – anodická reverzibilní, 3 – anodicko-katodická reverzibilní, 4 – katodická ireverzibilní, 5 – anodická ireverzibilní.



Obr. 8 Polarizační křivky pro elektrochemicky reverzibilní a ireverzibilní děje [6]

4.4 Voltametrie

Voltametrie je podobně jako polarografie založena na měření polarizačních křivek. Při voltametrické analýze se používají rozličné pracovní elektrody z různých materiálů (obvykle se jedná o elektrody platinové, zlaté, uhlíkové a rtuťové). Velmi časté je použití rotujících diskových elektrod (obr. 13). Depolarizátor se dostává k povrchu rotující diskové elektrody konvektivně-difúzním transportem. Konvekcí (prouděním) se dostává depolarizátor do blízkosti povrchu elektrody, kde se utváří tenká difúzní vrstva. Pro konvektivně-difúzní limitní proud platí Levičova rovnice (2) [6] ve tvaru:

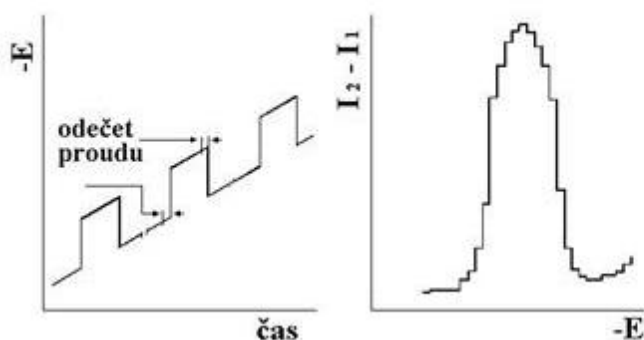
$$I_l = \pm k' \cdot z \cdot F \cdot p \cdot r^2 \cdot D^{2/3} \cdot v^{-1/6} \cdot v^{1/2} \cdot c = k \cdot c \quad [A] \quad (2)$$

I_l	konvektivně – difúzní limitní proud
k'	numerická konstanta
z	počet vyměňovaných elektronů
F	Faradayova konstanta
r	poloměr diskové elektrody
D	difúzní koeficient
v	kinematická viskozita roztoku
ω	úhlová rychlost otáčení elektrody
c	koncentrace depolarizátoru

Při voltametrické analýze se zpravidla polarizuje elektroda v obou směrech (od kladnějších k záporným potenciálům a naopak) z důvodu hystereze měření (rozpuštěcí voltametrie).

4.4.1 Diferenční pulzní voltametrie (DPV)

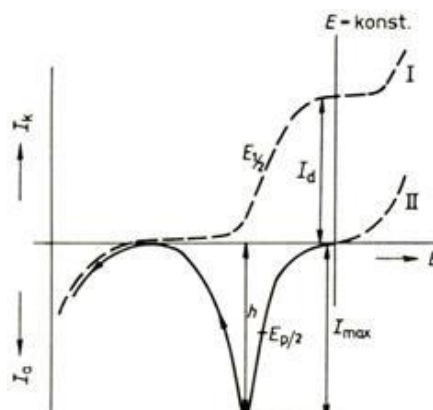
V kombinaci s předchozím elektrolytickým nahromaděním analytu na elektrodě je nejvýhodnější elektrochemickou metodou [16], [18]. Měří se zde rozdíl proudů těsně před počátkem pulsu a těsně před koncem pulsu (obr. 9). Diferenční pulzní voltametrií lze stanovit koncentrace analytů až $10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$. Předchází-li vlastnímu stanovení akumulční krok, činí meze stanovitelnosti 10^{-11} až $10^{-12} \text{ mol l}^{-1}$ [6], [16], [18].



Obr. 9 Vložený potenciál a měřený signál v metodě diferenční pulzní voltametrie [6]

4.4.2 Rozpouštěcí (stripping) voltametrie

Metoda spojuje předběžné nahromadění stanovované látky na povrchu elektrody s následným voltametrickým měřením množství vyloučeného povlaku (obr. 10). Rozpouštěcí voltametrie takto umožňuje dosáhnout zvýšení citlivosti až o několik řádů koncentrace. Výhodné je provádět zakoncentrování analytu elektrolyticky. K provedení rozpouštěcího kroku lze použít jakékoliv elektrochemické techniky. Elektrolytické nahromadění látky z roztoku se většinou uskutečňuje při konstantním potenciálu, který je volen tak, aby elektrodová reakce probíhala dostatečnou rychlostí. Roztokem se během předběžné elektrolýzy míchá, aby se zajistil konstantní přísun depolarizátoru z roztoku. Následovně získaná rozpouštěcí křivka má tvar píku. Potenciál poloviny výšky píku $E_{1/2}$ (potenciál vrcholu píku) je charakteristický pro daný analyt. Výška píku (resp. plocha píku) odpovídá koncentraci látky [18], [19].



Obr. 10 Schematické znázornění elektrochemické rozpouštěcí analýzy (I - koncentrační fáze, II – rozpouštěcí fáze) [6]

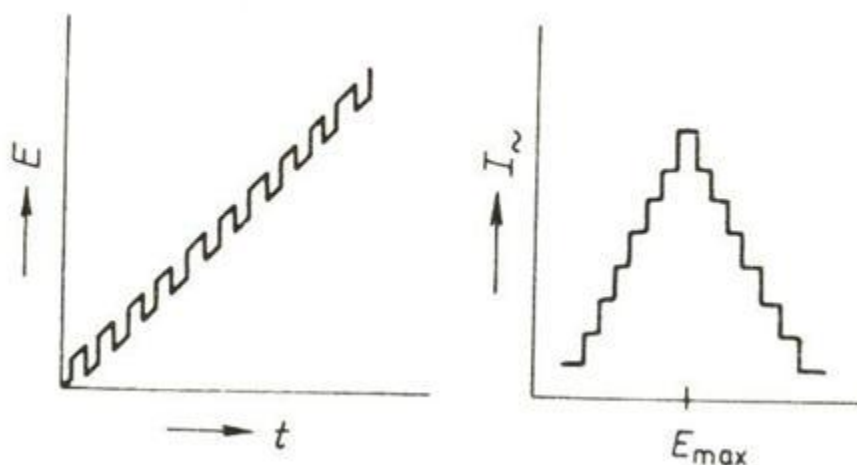
Možnosti akumulace analytu

- Akumulace kovů ve formě amalgámu do rtuťové visící kapky nebo do filmu rtuti
- Akumulace kovu na tuhé elektrodě v podobě filmu (stanovení rtuti)
- Depozice na povrchu elektrody v podobě málo rozpustné sloučeniny (AgCl)
- Adsorpce analytu na povrchu elektrody (stanovení nitrobenzenu)
- Nakoncentrování extrakcí (stanovení Pb, Zn, Cd v pitné vodě)
- Zakoncentrování analytu pomocí iontové výměny

4.4.3 “Square wave” voltametrie

U S.W. polarografie a pulsní polarografie se využívá faktu, že při superponování pravoúhlého impulsu na polarizační napětí rovnoměrně vzrůstající s časem, nabíjecí proud klesá s časem rychleji, než proud elektrolytický. Měří-li se tedy proud ke konci doby trvání napěťového impulsu, odpovídá měřený signál prakticky proudu elektrolytickému.

Na lineárně se zvyšující napětí se vkládá pravoúhlý signál (obr. 11) a proud se měří jen těsně před změnou znaménka pravoúhlého signálu (nabíjecí složka proudu má minimální hodnotu). Získaný měřený signál má tvar píku. Mez stanovitelnosti pro reverzibilní systémy činí asi $5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$, pro ireverzibilní systémy asi $10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ [6], [16], [18].



Obr. 11 Potenciálový program a proudová odezva v metodě S.W. polarografie [6]

4.5 Nestacionární elektrochemické metody

Měřená veličina je funkcí času. Koncentrační gradient na povrchu elektrody se mění s časem. Při potenciostatických metodách kontrolujeme potenciál a sledujeme časovou závislost proudu. Při galvanostatických metodách kontrolujeme proud a sledujeme závislost potenciálu na čase [6].

4.5.1 Lineární voltametrie

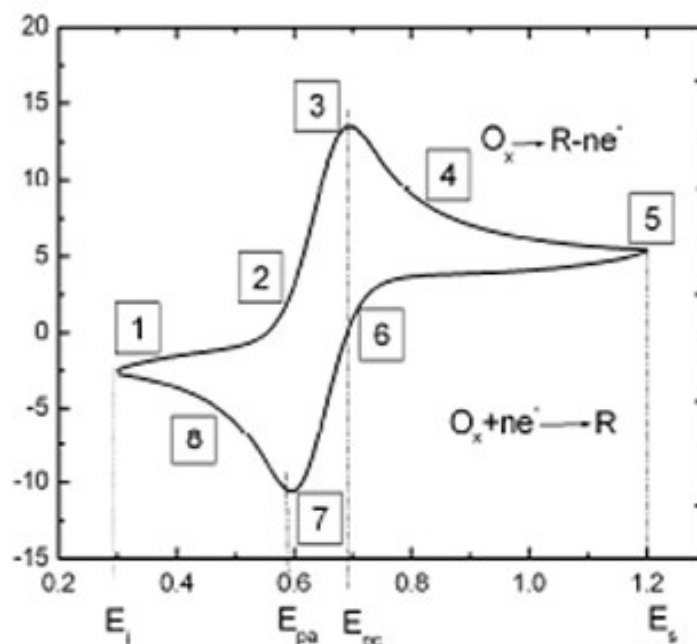
Nestacionární technika s lineárně rostoucím potenciálem. Elektroda se zde polarizuje rychleji než v případě klasické polarografie. Zatímco u tradiční polarografie bývá rychlost polarizace elektrody asi 1 mV/s, lze v případě nestacionární lineární voltametrie polarizovat elektrodu 10 až 1000 mV/s. Rychlá změna potenciálu způsobí vyčerpání depolarizátoru v okolí elektrody.

Místo polarografické vlny se zde získá jako signál vrchol (na křivce se vytvoří maximum). Potenciál vrcholu je kvalitativním parametrem a výška je vždy úměrná koncentraci analytu. Metoda lineární voltametrie slouží rovněž ke studiu kinetiky elektrodoových reakcí [6].

4.5.2 Cyklická voltametrie

Ke studiu reverzibility systému se často používá potenciálový puls ve tvaru rovnoramenného trojúhelníka. Studuje se zde redukce i oxidace analytu - depolarizátor zredukovaný v první fázi se následovně reoxiduje (nebo naopak). Vznikne katodicko anodická křivka (obr. 12). Při reverzibilní elektrodové reakci se získá stejně vysoký katodický

i anodický pík (vzdálené o 57 mV). Při vzrůstající ireverzibilitě děje se píky od sebe vzdalují, jeden z nich postupně vymizí [6], [18], [21].



Obr. 12 Katodicko-anodický voltamogram [20]

Legenda:

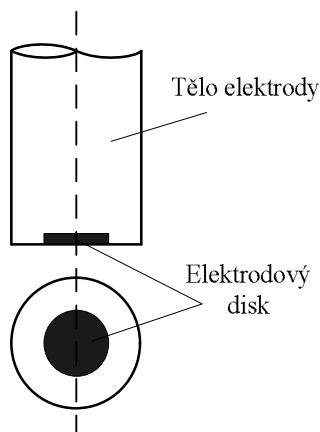
1. neprobíhá žádný děj
2. počátek oxidačního procesu
3. maximum anodického proudu
4. pokles anodického proudu s vyčerpáním oxidované formy
5. počátek redoxního děje
6. redukce látky na elektrodě
7. maximum katodického proudu
8. pokles katodického proudu s vyčerpáním redukované formy

4.5.3 Voltametrické elektrody

Elektrody lze rozdělit podle funkce, to znamená pracovní, pomocná a referenční elektroda, nebo podle tvaru a materiálu, ze kterého jsou vyrobeny.

Rozdělení podle funkce:

- **pracovní polarizovatelné elektrody (WE)** - Ve voltametii se nejčastěji používají elektrody platinové, zlaté či uhlíkové, pro polarografii jsou typické rtuťové kapající elektrody. Elektrody mají rozličný tvar (disk (obr. 13), plíšek, drátek, vlákno, kapka). Pracovat lze v klidném i v míchaném roztoku, míchání je zajištěno rotací elektrody.
- **pomocné elektrody (AE)** - Ve srovnání s pracovními elektrodami mají podstatně větší povrch. Jsou téměř nepolarizovatelné. Obvykle jsou tvořeny platinovým plíškem. Oddělují se od analyzovaného roztoku skleněnou fritou.
- **referenční elektrody (RE)** - Používají se obvykle elektrody 2. druhu (kalomelová, argentchloridová).



Obr. 13 Rotující disková elektroda (RDE) [6]

4.5.4 Potenciálové rozsahy jednotlivých elektrod

Dělení podle [6].

Rtuťová elektroda

- Obor potenciálů se pohybuje podle složení roztoku od + 0,4 V do – 2,6 V
- Nad + 0,4 V nastává anodické rozpouštění rtuti
- Pod – 2,6 V nastává rozklad vody

Platinová elektroda

- Elektrody z platiny mohou být v kyselém prostředí polarizovány až k + 1,5 V.
- Katodické vylučování vodíku nastává při velmi malém negativním potenciálu.
- S rostoucím pH se oblast použitelnosti posunuje k negativnějším potenciálům.

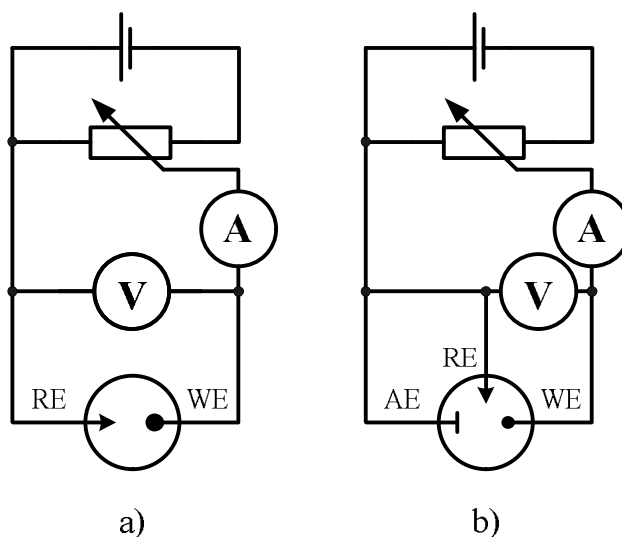
- V roztoku hydroxidu činí tento posun 0,5 až 0,7 V.
- Zlaté elektrody mají obdobné použití jako elektrody platinové.

Uhlíková elektroda

- Potenciálový rozsah uhlíkových elektrod překrývá oblast použitelnosti Hg a Pt.
- Potenciálový rozsah zde nedosahuje příliš negativních ani příliš pozitivních hodnot.
- Největší potenciálový rozsah je pozorován u skelného uhlíku.
- V neutrálním roztoku lze skelný uhlík polarizovat od $-0,75$ V do $+1,0$ V.

4.5.5 Zapojení obvodu pro voltametrická měření

Při zapojování senzorů do obvodu se využívá dvouelektrodového a tříelektrodového uspořádání (obr. 14) [6]. Při dvouelektrodovém dochází k úbytku napětí při průchodu elektrického proudu roztokem (tvoří el. odpor). Proto neznáme přesný potenciál pracovní elektrody. V praxi se více využívá zapojení se třemi elektrodami. Elektrický článek je zde rozšířen o pomocnou elektrodu. Proud teče mezi pomocnou a pracovní elektrodou a skutečný potenciál napětí se měří mezi referenční elektrodou a pracovní elektrodou za bezproudového stavu. Zdrojem napětí v tříelektrodovém uspořádání je elektronický potenciostat.



Obr. 14 Zapojení elektrického obvodu v a) dvouelektrodovém a b) tříelektrodovém uspořádání [6]

4.5.6 Příprava roztoku k analýze

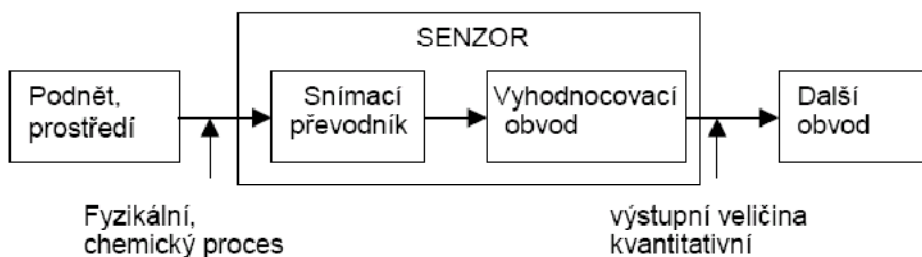
- Koncentrace stanovované látky v analyzovaném roztoku za použití tradiční techniky polarografie obvykle leží v oblasti 10^{-4} mol l⁻¹

- K roztoku se přidává základní elektrolyt (chlorid, dusičnan, roztok minerální kyseliny)
- Možnost přidání komplexotvorných látek k maskování rušících iontů
- Roztokem se nechá před vlastní analýzou procházet proud bublinek inertního plynu za účelem odstranění kyslíku z analyzovaného roztoku
- Přítomnost kyslíku má v analyzovaných roztocích rušivý vliv - projevuje se dvěma vlnami (redukce na peroxid vodíku a následovně na vodu).

5 Senzory

Vyhledáme-li senzor v naučném slovníku, často najdeme vysvětlení, že se jedná o zařízení k přeměně fyzikálních veličin v elektrický signál. Slovo senzor pochází z latiny a v překladu znamená citlivý, tudíž by mělo slovo senzor být spíše chápáno jako citlivost na vnější popudy. Obecně je tedy senzor definován jako zařízení reagující na podmět, stav prostředí (měřenou veličinu) a převádějící jej na výslednou odezvu nebo informaci (výstupní veličinu). Často se pojem senzor uvádí jako ekvivalent k pojmu snímač, převodník nebo detektor. Terminologie považuje tyto pojmy jako součásti senzoru, ale i odborníci se v definici liší.

Pod pojmem senzor je chápáno zařízení, které snímá sledovanou fyzikální, chemickou nebo biologickou veličinu a dle určitého definovaného principu ji transformuje fyzikálním převodem na veličinu výstupní často elektricky kvantitativní (obr. 15). Stav sledované veličiny snímá citlivá část senzoru občas označovaná jako čidlo a zpracovává vyhodnocovací obvod senzoru. Výstupní informací z vyhodnocovacího obvodu senzoru je kvantitativní, obvykle elektrický signál, který je vyhodnocen elektronickým detektorem a lze ho dále zpracovat dalšími obvody [3].



Obr. 15 Obecné znázornění funkce senzoru [3]

5.1 Základní parametry senzorů

Podle [3] je při výběru senzoru nutno vycházet z obecných požadavků na senzor a vybrat nejvhodnější kompromis pro danou aplikaci.

Mezi obecné požadavky na vlastnost senzoru patří [3]:

- jednoznačná závislost výstupu na vstupní veličině,
- velká citlivost senzoru,
- velká přesnost a časová stálost,
- minimální závislost na vlivech okolního prostředí (např. teplota),

- minimální zatěžování měřeného objektu,
- vysoká spolehlivost,
- nízká pořizovací cena a nízké provozní náklady,
- jednoduchá obsluha a údržba.

Důležité parametry senzoru.:

Statické vlastnosti senzoru:

- statická přenosová charakteristika (kalibrační křivka) – vztah mezi výstupní a měřenou veličinou,
- citlivost – sklon statické přenosové křivky,
- limit detekce – nejmenší měřitelná hodnota vstupní veličiny, která je detekovaná senzorem,
- plný rozsah – největší měřitelná hodnota vstupní veličiny, detekovatelná senzorem,
- dynamický rozsah – je dán intervalem dolní a horní hranice měřícího rozsahu (rozdíl mezi plným rozsahem a limitem detekce),
- linearita – udává maximální odchylku kteréhokoliv kalibračního bodu od ideální statické přenosové charakteristiky,
- hystereze – maximální rozdíl ve výstupu kdy je hodnota měřena nejdříve při zvyšování a poté při snižování měřené veličiny,
- rozlišení – nejmenší inkrement výstupu senzoru, který senzor je schopen na výstupu zaznamenat,
- reprodukovatelnost (opakovatelnost měření) – dána odchylkou opakovatelných měření za neměnných podmínek.

Dynamické vlastnosti senzoru:

- přechodová charakteristika – průběh výstupní veličiny v závislosti na čase při skokové změně vstupní veličiny,
- frekvenční charakteristika – závislost přenosu a fáze výstupní veličiny na frekvenci veličiny vstupní (rozdíl amplitudy a fáze vstupní a výstupní veličiny v závislosti na frekvenci).

6 Modifikace elektrod

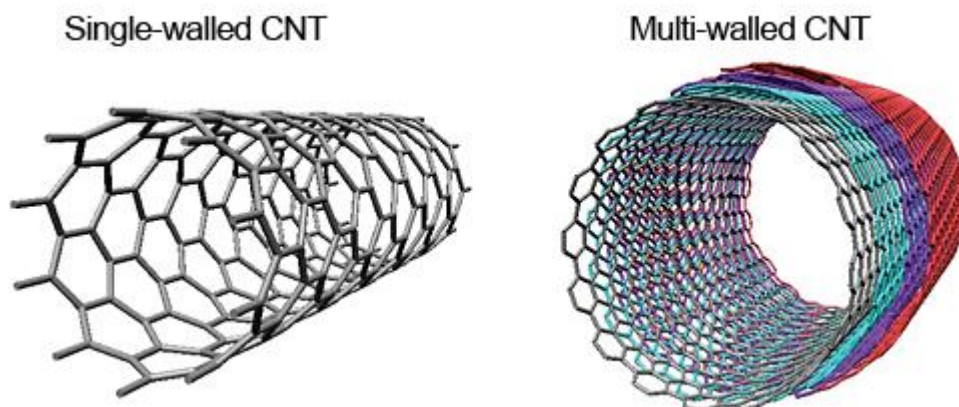
Pro dosažení lepších výsledků při detekci látek rozpuštěných v roztocích je možné elektrody senzorů modifikovat. Větší proudové odezvy senzoru je pak možné dosáhnout zvětšením aktivního povrchu elektrody jejím nanostrukturováním (využití např. nanoprášek a uhlíkových nanotrubic), případně lze pro zajištění selektivity a spolehlivé detekce některých látek využít i biologicky modifikované elektrody (proteiny, enzymy – je otázka, jestli enzym není protein).

6.1 Uhlíkové nanotrubice

Uhlíková nanotrubice (CNTs) je válcovitá struktura seskupení atomu uhlíku o průměru několik nanometrů (1/50000 šíře lidského vlasu) a délky až několik mikrometrů [22]. Tyto rozměry předurčují použití nanotrubic v mikrosenzorech, protože se výrazně zvětšuje aktivní plocha senzoru. Obvykle je nanotrubice na jednom nebo obou koncích uzavřená. Dělí se na jednostěnné (SWNT) a víceštěnné (MWNT) jak je zobrazeno na obr. 16. I přesto, že se o nanostrukturách ve svém článku zmiňují fyzikální chemici Radushkevich a Lukyanovich již v roce 1952 [23] a Oberlina, Endoa a Koyama v roce 1976, většina akademické populace přisuzuje objev nanotrubic složených z grafitového uhlíku Sumio Iijima (NEC) z roku 1991 [24].

Struktura nanotrubic může být vytvořena „zabalením“ graphenu do bezešvého válce. Graphen je rovinná síť vzájemně propojených atomů uhlíku uspořádaných do tvaru šestiúhelníků, podobně jako u pláštíků medu [22].

Uhlíkové nanotrubice jsou nejsilnější a nejužší materiál na zemi, víceštěnné uhlíkové nanotrubice dosahují pevnost v tahu až 63 gigapascalů, měrná pevnost nanotrubic je až $48000 \text{ kN.m.kg}^{-1}$ (uhlíková ocel 154 kN.m.kg^{-1}). Mohou být jak polovodiči, tak vodiči (záleží na struktuře). Teoreticky by vodiče z nanotrubic mohly mít proudovou hustotu 1000 krát větší než kovy jako stříbro a měď. Tepelná vodivost nanotrubic je výborná v podélném směru až 6000 W.m.K^{-1} (měď 385 W.m.K^{-1}). Teplotní stabilita uhlíkových nanotrubic je odhadnuta až na 2800 °C ve vakuu [22], [23], [24].



Obr. 16 Model uhlíkových nanotubic a) jednotěnná b) víceštěnná [25]

6.2 Biosenzory

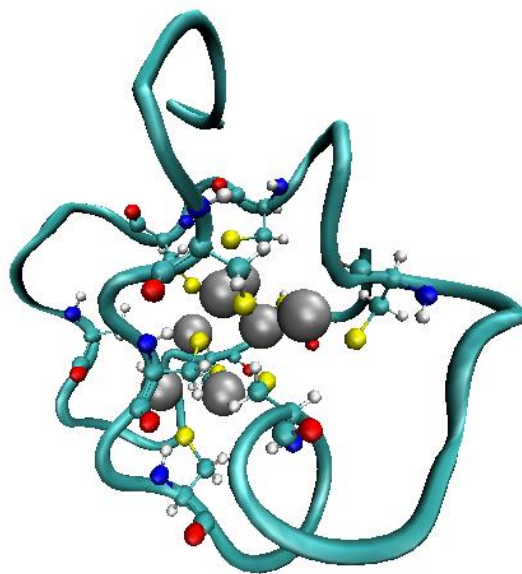
Biosenzor je senzor, který má na svém aktivním povrchu biologický prvek např. tkáň, mikroorganismy, receptory, enzymy, protilátky, nukleové kyseliny [26]. Elektrochemické biosenzory jsou obvykle založeny na enzymatické katalýze, reakci, která produkuje nebo spotřebovává elektrony (takové enzymy byly nazvány redoxní enzymy) [22].

6.2.1 Protilátka

Protilátka je protein, který je schopen jako součást imunitního systému identifikovat a zneškodnit cizí objekty (baktérie a viry) v těle. Molekula protilátky má tvar Y. Do „raménka“ protilátek, zapadá jako klíč do zámku antigen, pro který je protilátka specifická. Proto každá protilátka rozpoznává jen „svůj“ antigen [22].

6.2.2 Metallothionein

Metallothionein je malý protein s vysokým obsahem cysteinu, jehož sulfhydrylové skupiny mu propůjčují unikátní vlastnosti [22]. V organismu se stará o transport iontů kovů (Zn, Cu), má ale i detoxikační funkci, protože dokáže vázat toxické těžké kovy (Cd, Pb, Hg aj.) a přenést je na místo detoxikace nejpravděpodobněji do ledvin [27]. Model metallothioneinu je na obr. 17, kde žluté kuličky znázorňují síru, na kterou je navázán kov (kadmium). Metallothionein je též intenzivně zkoumán se spojením nádorových onemocnění [28].



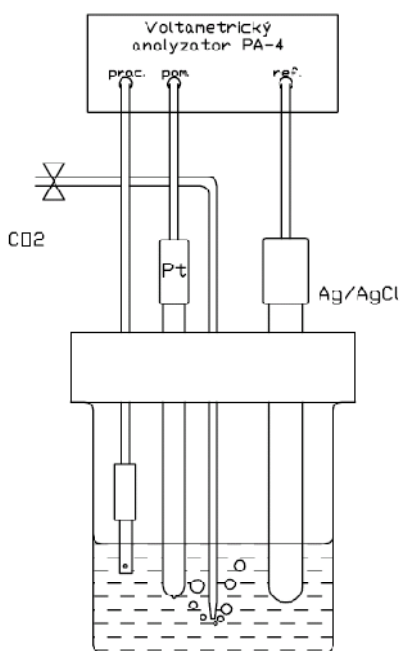
Obr. 17 Model metalothioneinu

7 Experimentální část

Cílem experimentální části je realizace pracovních elektrod tlustovrstvých senzorů a jejich charakterizace a vyhodnocení při měření iontů těžkých kovů rozpuštěných v roztoku metodou diferenční pulzní voltametrie (DPV). Pro realizaci TLV pracovních elektrod byly použity vlastní i komerční pasty, jak je uvedeno dále.

7.1.1 Měřicí aparatura

K měření byl použit polarografický analyzátor PA-4 (Laboratorní přístroje Praha). Na obr. 18 je znázorněna elektrochemická cela včetně uspořádání jednotlivých elektrod. Referenční elektroda je stříbrochloridová, pomocná elektroda je platinová a pracovní je zkoumaná tlustovrstvá elektroda.



Obr. 18 Sestava aparatury [7]

7.2 Použité typy pracovních elektrod

V následujících tabulkách jsou uvedeny všechny typy použitých materiálů pro realizaci WE. V tab. 1 jsou materiály na výrobu past na realizaci pracovních elektrod připravené v Laboratoři mikrosenzory a nanotechnologií na Ústavu mikroelektroniky FEKT VUT v Brně. V tab. 2 jsou uvedeny elektrody realizované přímým růstem MWNT na povrchu elektrody na Masarykově univerzitě v Brně.

Tab. 1 Elektrody vytvořené na VUT

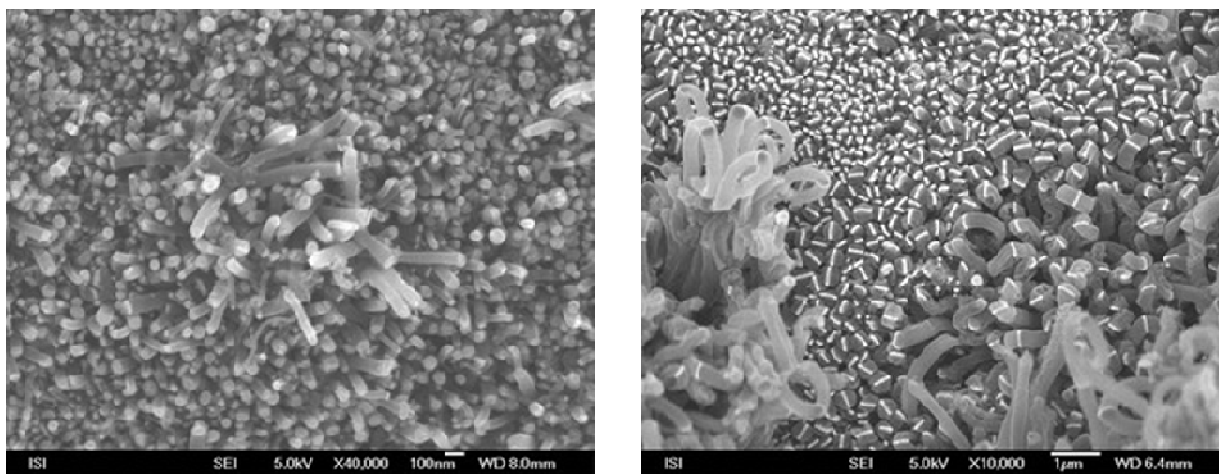
Označení pasty	Materiály
K7	Komerční uhlíková pasta 7102 firmy DuPont
K8	Komerční uhlíková pasta BQ221 firmy DuPont
C13	Pasta vlastní výroby na bázi grafitu - laková složka LM04T
C14	Pasta vlastní výroby na bázi grafitu - laková složka U303
N13	Pasta vlastní výroby s obsahem MWNT– laková složka LM04T

Tab. 2 Elektrody realizované přímým růstem MWNT na povrchu elektrody. Připravené na MU v Brně

Označení	Materiál elektrody	Katalyzátor a jeho toušťka	Průtoky plynů [cm³ min⁻¹]			Pracovní vzdálenost [mm]	Doba depozice [s]	Výkon [W]
			Ar	H₂	CH₄			
NM19	PTS	5 nm Ni	900	300	50	43	70	400
NM22	PTG	5 nm Ni	900	300	50	43	70	400
NM23	PTG	5 nm Ni	1380	430	42	43	70	400
NM29	AUS	5 nm Ni	900	300	50	45	60	400
NM30	PTS	5 nm Ni	900	300	50	55	70	400
NM32	PTG	5 nm Ni	900	300	50	55	50	380

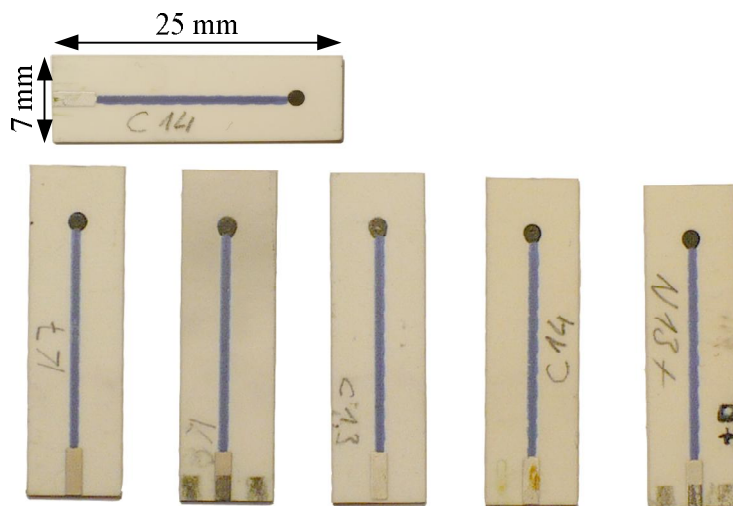
Pozn.: AUS – tištěná Au elektroda bez dalších úprav, PTG – tištěná Pt elektroda galvanicky pokovená Pt, PTS – tištěná Pt elektroda bez dalších úprav

Postup výroby pracovních elektrod s přímým růstem uhlíkových nanotrubic vyrobených na Masarykově univerzitě v Brně, v práci označované jako elektrody NMxx je popsán v [29]. Analýza povrchu vybraných elektrod je na obr. 19.

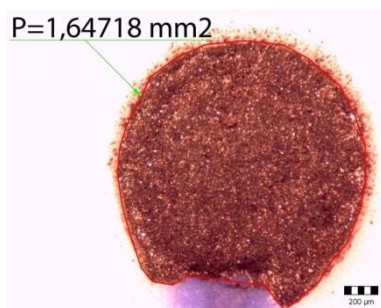
**Obr. 19** SEM analýza WE připravených přímou depozicí CNTs na povrchu elektrody [29]

Z připravených past byly vyrobeny tlustovrstvou technologií pracovní elektrody (obr. 20). Příklady jsou realizovány z pasty ESL 9635-HG (ESL ElectroScience, USA), krycí

dielektrická vrstva z pasty ESL 4026. Plochy jednotlivých pracovních TLV elektrod byly změřeny na mikroskopu Olympus SZ 61 za použití vyhodnocovacího softwaru QuickPHOTO Industrial verze 2.2. Příklad měření plochy elektrody K7 je na obr. 21, velikost byla $1,647 \text{ mm}^2$.



Obr. 20 Vyrobené TLV senzory



Obr. 21 Plocha elektrody stanovená na Olympus SZ 61

7.3 Výroba vlastních past:

7.3.1 C13

Pasta je vyrobena smísením grafitového prášku o průměru částic $1 - 2 \mu\text{m}$ (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) s lakovou složkou s označením LM04T, která byla vyrobena v Laboratoři mikrosenzory a nanotechnologií na Ústavu mikroelektroniky FEKT VUT v Brně [30], složení je popsáno v tab. 3. Pasta vznikla promícháním $2,3327 \text{ g}$ grafitového prášku s $4,2999 \text{ g}$ lakové složky.

Tab. 3 Složení lakové složky LM04T [30]

Terpineol	89,3 hm%	25 ml (23,201 g)
E. Celulose	1,2 hm%	0,312 g
Thixicin R	3,5 hm%	0,909 g
Texaphor	6 hm%	1,559 g

7.3.2 C14

Pasta byla vyrobena smísením 2,4464g grafitového prášku o průměru částic 1 – 2 μm (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) s 4,3643 g komerčního polymerního lepidla U 303 od firmy Cyberbond, USA.

7.3.3 N13

Pasta byla vyrobena promícháním 4,086g komerčního polymerového lepidla U303 dodávaného firmou Cyberbond s 2 g víceštěnných uhlíkových nanotrubic (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) modifikovaných ferrocenem (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA).

7.4 Měřicí metoda tlustovrstvých senzorů

Měřicí metodou pro všechna měření byla zvolena DPV popsaná v kap. 4.4.1 v tříelektrodovém zapojení. Jako základní elektrolyt byl použit 10 ml 1 mol l^{-1} roztoku chloridu draselného (KCl). Chlorid draselný je bílý nebo bezbarvý skelný krystal s kubickou strukturou používaný v lékařství, vědeckých aplikacích, zpracování potravin a v soudnictví. Je velice dobře rozpustný ve vodě a má velice dobrou vodivost a to přibližně 149,89 $\text{S cm}^{-2} \text{mol}^{-1}$ [31].

Při měření byl přidáván přídavek roztoku kadmia s koncentrací 1 mmol l^{-1} (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA). Pořadí, objem přídavek a výsledná koncentrace je uvedena v tab. 4. Všechna měření byla prováděna za laboratorní teploty.

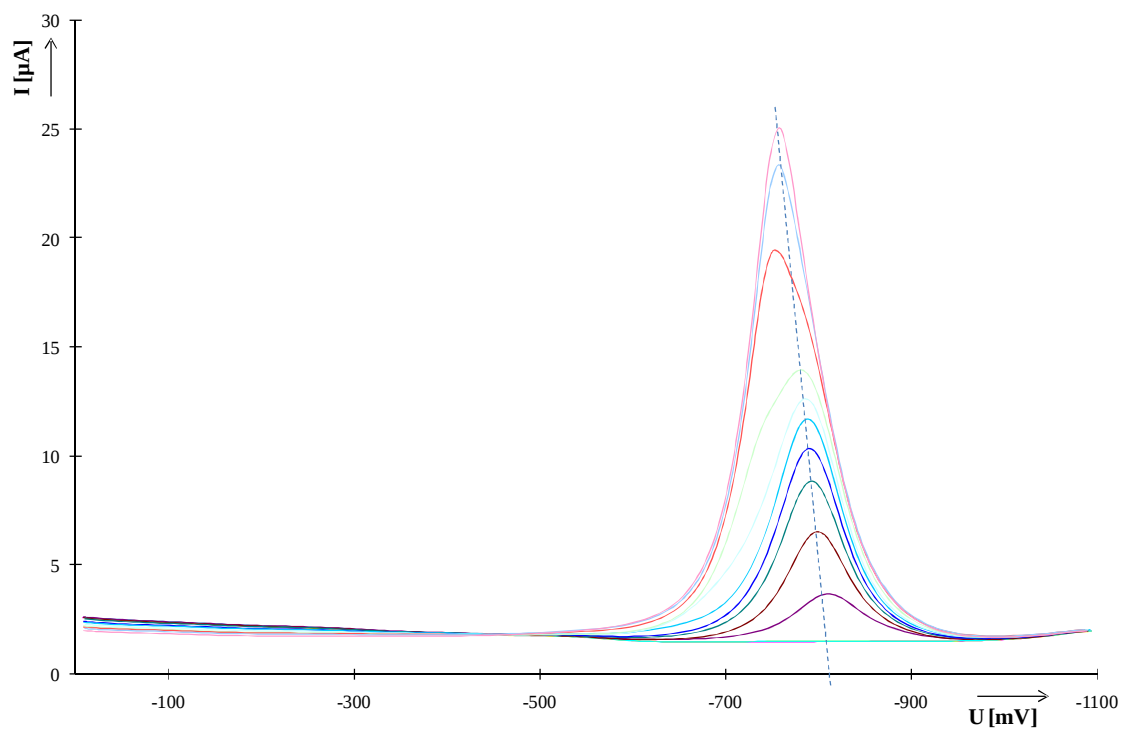
Tab. 4 Přídavky kadmia a výsledné koncentrace

Pořadí přídavku	Objem přídavku[μ l]	Výsledná koncentrace [μ mol/ml]	Výsledný objem roztoku [ml]
1	5	5,00	10,005
2	5	9,99	10,010
3	10	19,96	10,020
4	10	29,91	10,030
5	20	49,75	10,050
6	20	69,51	10,070
7	20	89,20	10,090
8	20	108,80	10,110
9	40	147,78	10,150
10	40	186,46	10,190
11	40	224,83	10,230
12	40	262,90	10,270

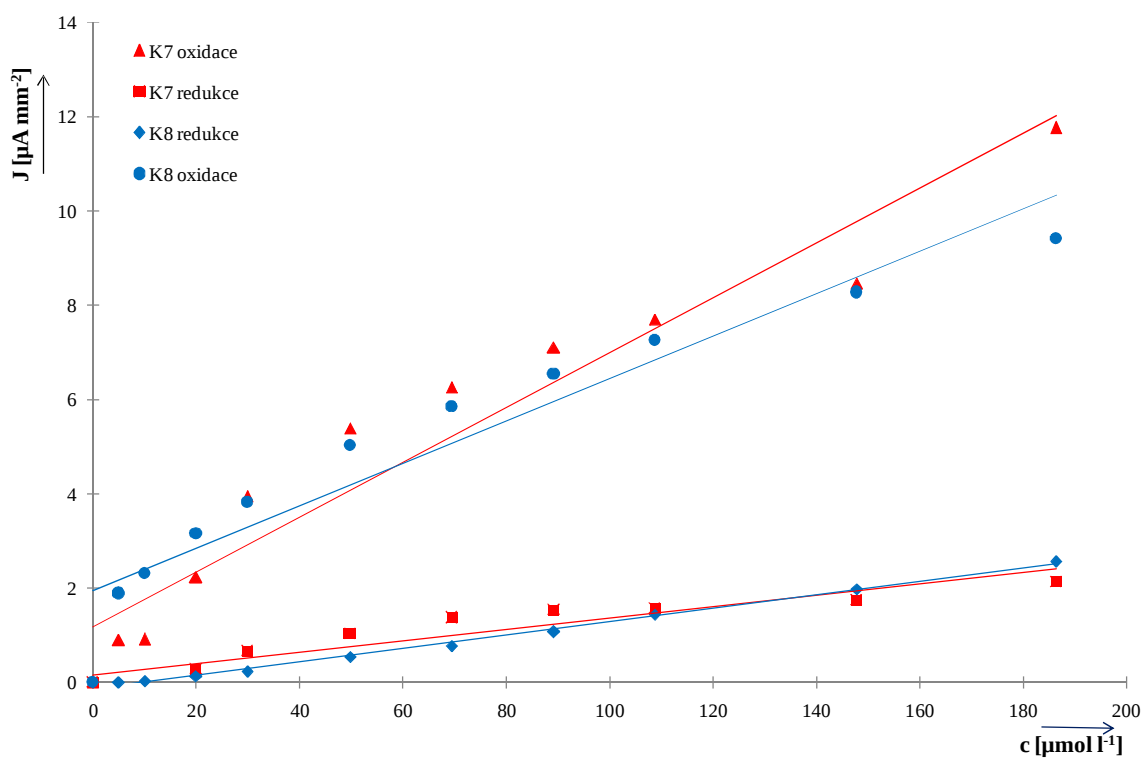
Pro měření byla použita referenční komerční stříbrochloridová elektroda (Ag/AgCl) Theta RE 403, Elektrochemické detektory, spol. s r. o., Trutnov a pomocná platinová (Pt) elektroda UMMPTB11, Sycopel Scientific Limited, UK.

7.5 Praktická měření

V této kapitole jsou graficky znázorněny výstupní proudové odezvy jednotlivých elektrod a jím odpovídající kalibrační křivky.

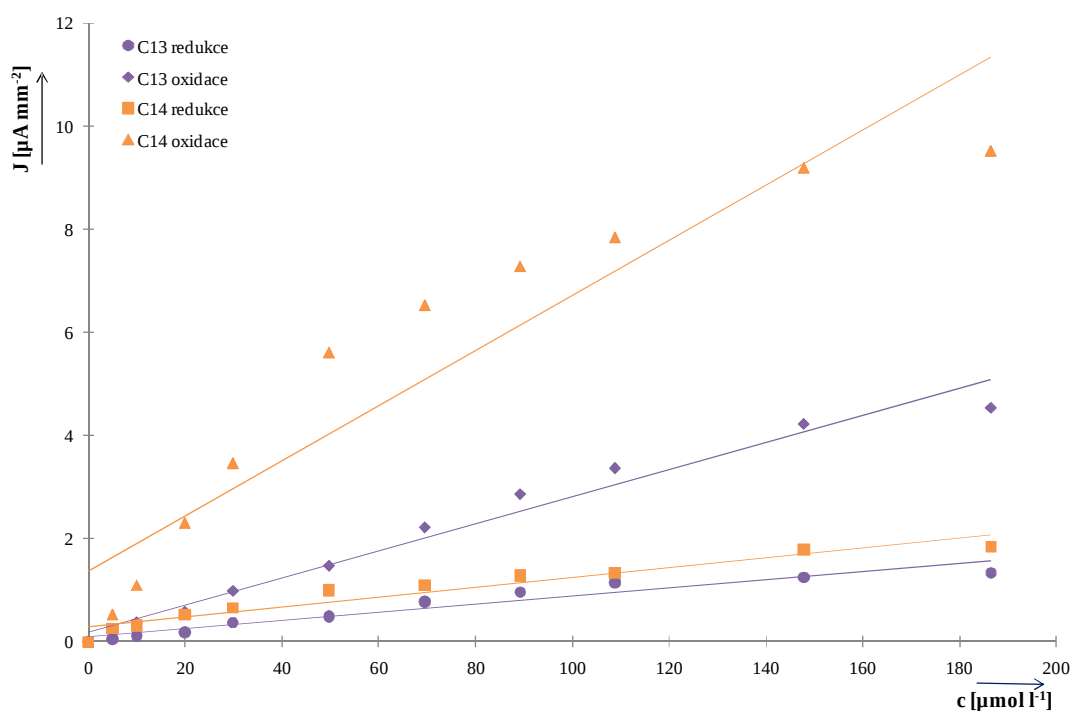


Obr. 22 Příklad voltamogramu – elektroda K7- oxidace kadmia



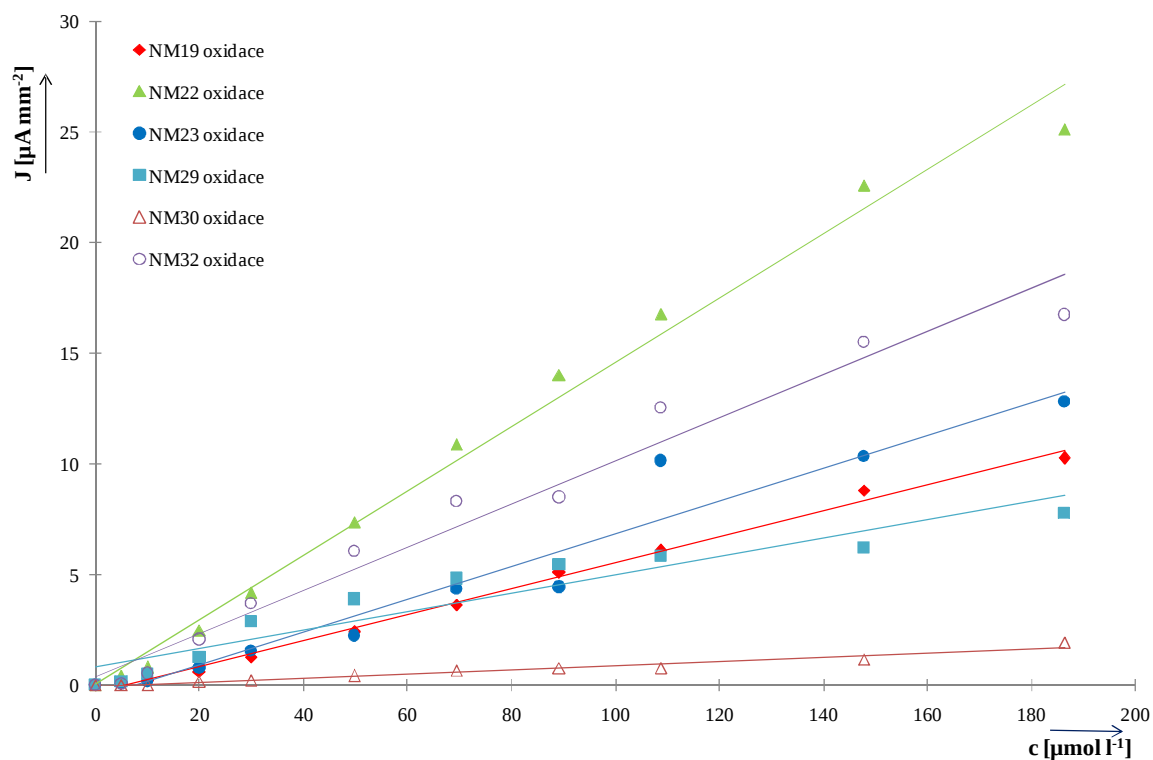
Obr. 23 Kalibrační křivky komerčně dodávaných TLV past K7 – 7102, K8 - BQ221 od firmy DuPont

Na obr. 22 je zobrazen příklad změřeného voltamogramu při oxidaci kadmia na elektrodě K7. Měření proběhlo na polarografickém analyzátoru PA-4. Na obr. 23 jsou zobrazeny kalibrační křivky senzorů vyrobených komerčně dodávanými pastami 7102 a BQ221 od firmy DuPont [32]. Z grafu vyplývá, že obě pasty vykazují téměř shodné výsledky.

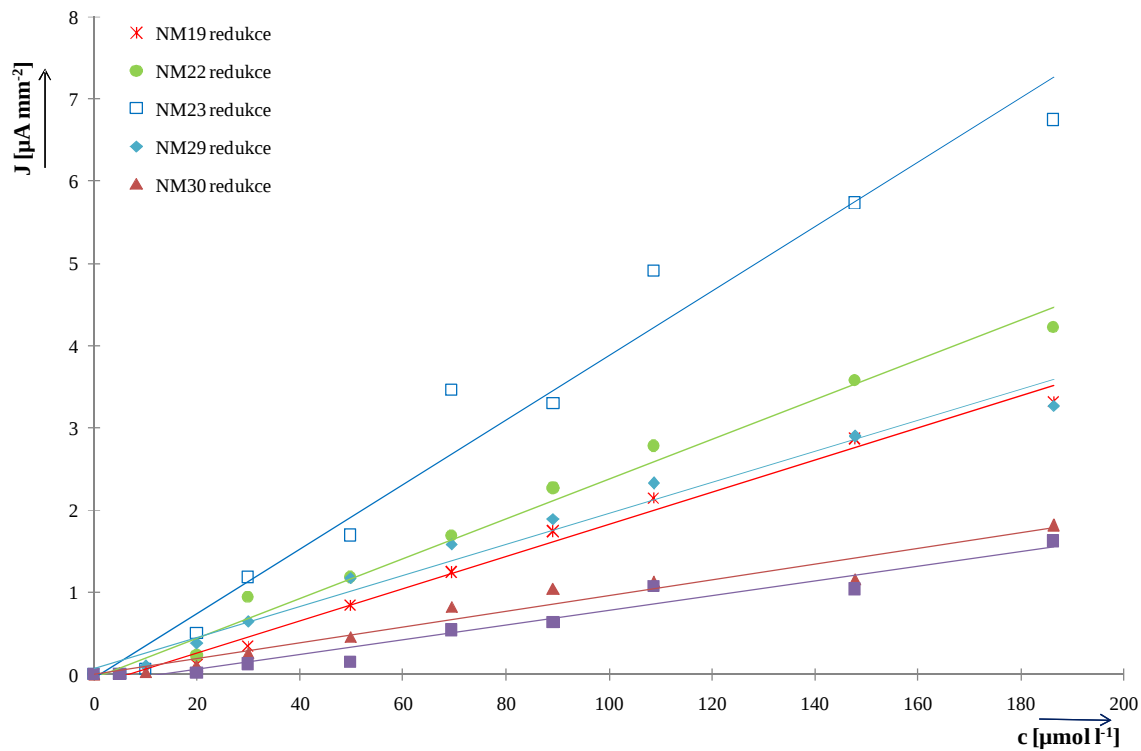


Obr. 24 Kalibrační křivky past s obsahem grafitu – vlastní výroba

Na obr. 24 jsou porovnány pasty vlastní výroby s obsahem grafitu lišící se vazební složkou viz. kap. 7.3.1 a 7.3.2. Měření probíhala na voltametrickém analyzátoru PA-4. Z grafu kalibračních křivek vyplývá, že lepších vlastností dosáhla pasta C14 za použití komerčního lepidla U303, kdy bylo dosaženo při stejném limitu detekce vyšší citlivosti. To je pravděpodobně způsobeno tím, že použité lepidlo méně zakrývá povrch elektrody a tím nezmenšuje plochu aktivního povrchu. Vhodné by se v tomto případě mohli projevit pojiva z vodivých pryskyřic a plastů.



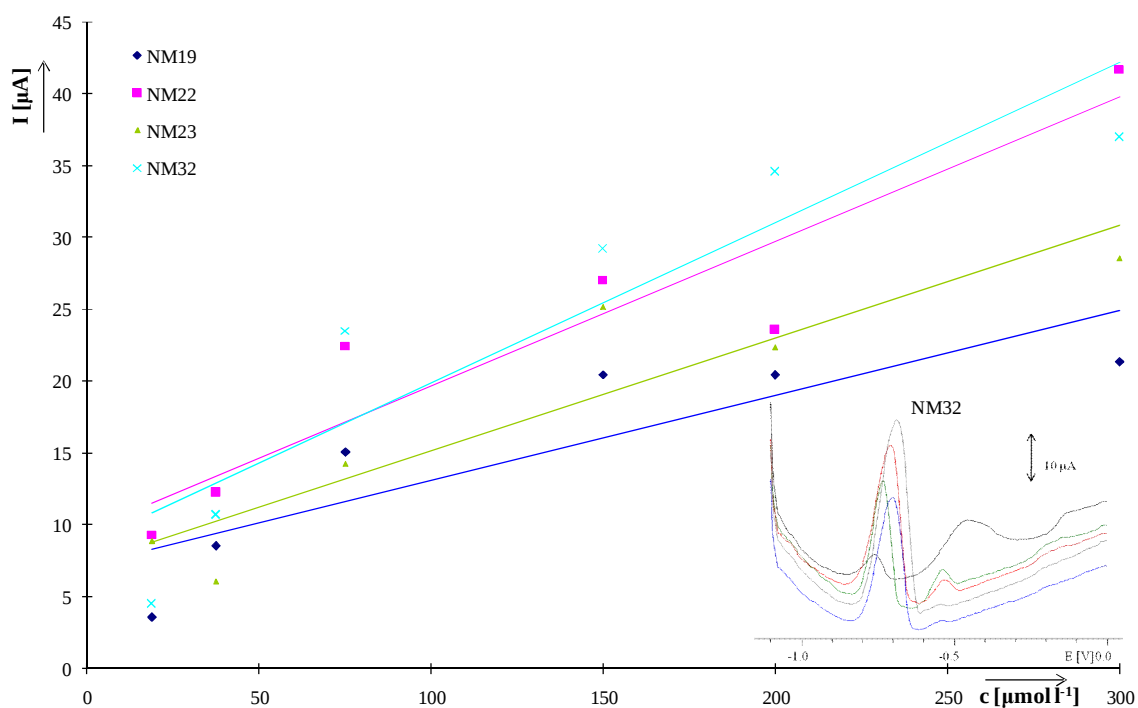
Obr. 25 Kalibrační křivky elektrod realizovaných přímým růstem CNTs na povrchu elektrody – oxidace



Obr. 26 Kalibrační křivky elektrod realizovaných přímým růstem CNTs na povrchu elektrody – redukce

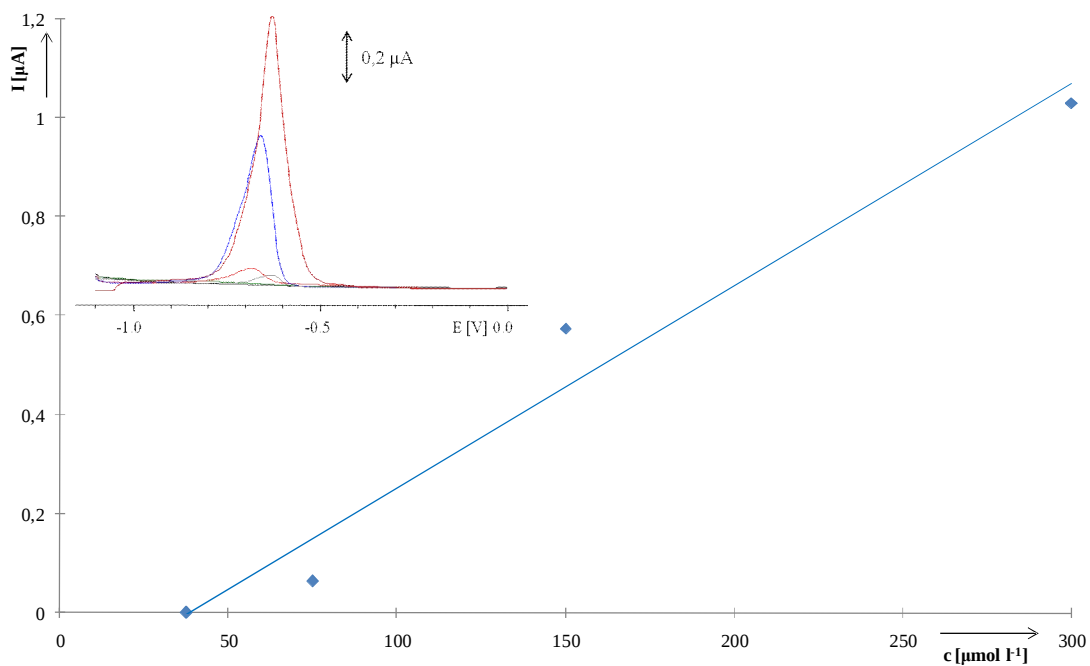
Na obr. 25 a obr. 26 jsou kalibrační křivky získané měřením na elektrodách vyrobených na Masarykově univerzitě v Brně (viz. kap. 7.2). Vzhledem k většímu množství elektrod byly pro přehlednost kalibrační křivky rozděleny na oxidační a redukční. Při oxidaci bylo dosaženo největší citlivosti kalibrační křivky s elektrodou NM22 a při redukci NM23. Při redukci měla elektroda NM22 druhou nejlepší citlivost, a proto je možné považovat elektrodu NM22 jako nejlepší z této skupiny. Měření opět probíhalo na voltametrickém analyzátoru PA-4.

Další experiment spočíval ve srovnání některých měřených elektrod s obsahem nanotrubic na přístroji PalmSens (obr. 32) ve spolupráci s laboratoří Molekulární biochemie a Biochemie Mendlovy zemědělské a lesnické univerzity v Brně. Měření bylo provedeno diferenční pulzní voltametrií v acetátovém pufru pH 4,6 za použití Ag/AgCl referenční elektrody (Ag/AgCl Reference Electrode 6.0728.020, Metrohm, Švýcarsko) a platinové pomocné elektrody (Glassy Carbon Rod (GC) 6.1247.000, Metrohm, Švýcarsko). Dosažené výsledky měření jsou zobrazeny na obr. 27. Z dosažených výsledků vyplývá stejný závěr, jako při měření na voltametrickém analyzátoru PA-4, tedy že nejvhodnější pracovní elektrodou s uhlíkovými nanotubicemi tvořenými přímým růstem CNTs na povrch TLV elektrody jsou NM22 a NM32, které vykazují největší citlivost na změnu koncentrace $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Kalibrační křivky nejsou naprosto lineární, což lze přisuzovat množství měření, která byla na těchto elektrodách realizována. Při měření se ve výsledných voltamogramech vyskytovaly i píky olovnatých iontů, což bych přisuzoval právě předchozím měřením. Z těchto důvodů nebyly měřeny detekční limity elektrod.



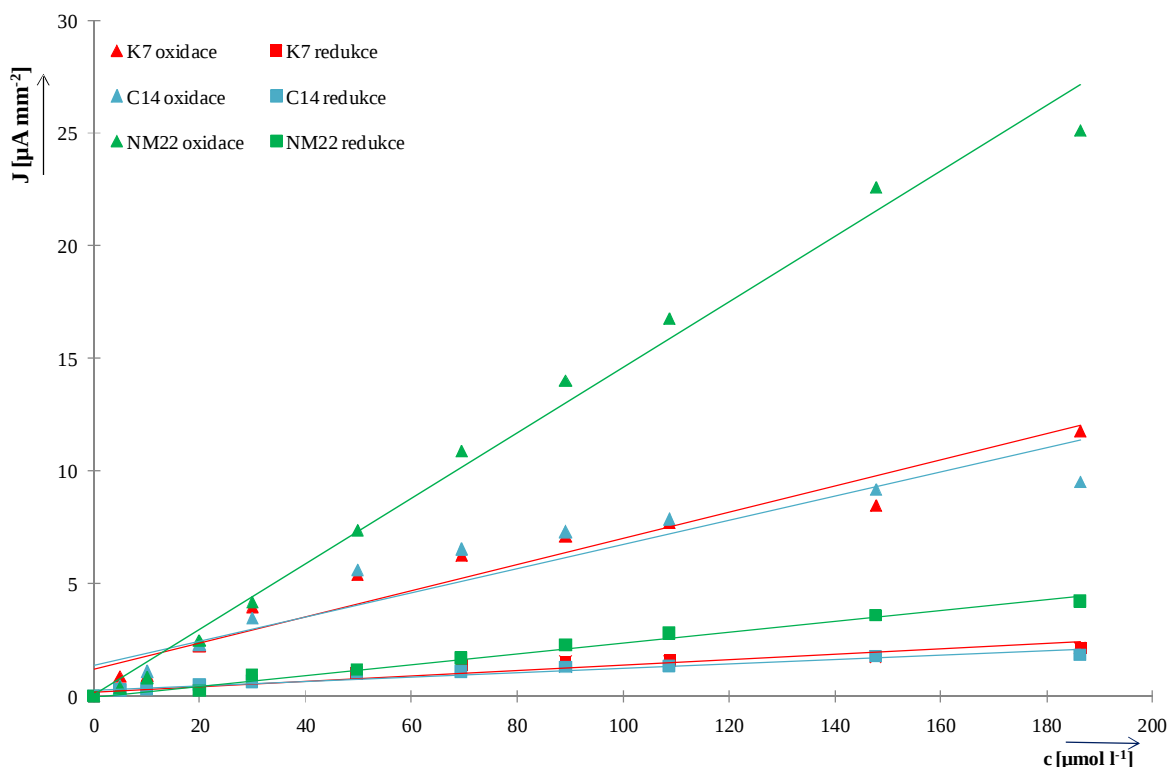
Obr. 27 Elektrody s obsahem uhlíkových nanotrubic, PalmSens

Další měřenou elektrodou byla námi vyrobená elektroda N13 s obsahem uhlíkových nanotrubic. Výroba elektrody je popsána v kap. 7.3.3. Měření proběhlo v acetátovém pufru pH = 4,6. Výsledná kalibrační křivka je na obr. 28 kde je i znázorněný voltamogram.



Obr. 28 Kalibrační křivka elektrody N13

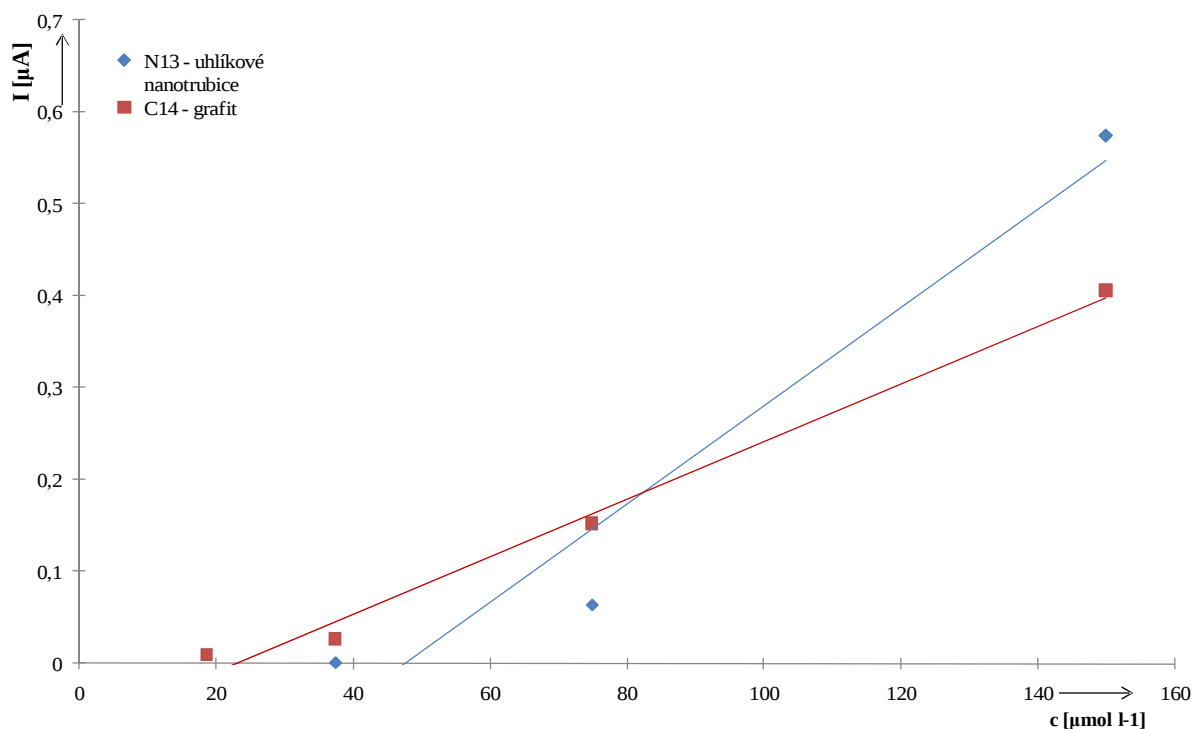
7.6 Porovnání změřených výsledků vybraných elektrod



Obr. 29 Porovnání "nejlepších" elektrod

Na obr. 29 je porovnání nejlepších elektrod z každé skupiny měřených elektrod. Z grafické závislosti vyplývá, že největší citlivost má senzor NM22 s obsahem CNTs vyrobený na Masarykově univerzitě v Brně, což koreluje s teoretickými předpoklady, protože se rapidně zvýší aktivní plocha elektrody. Rozdíly mezi grafitovými pastami již nejsou tolik znatelné a komerční i námi vyrobené pasty dosahují srovnatelných výsledků. Při koncentraci kademnatých iontů $186 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ byla na senzoru NM22 změřena proudová hustota $25,1 \text{ μA mm}^{-2}$. Detekční limit dosažený elektrodou NM22 byl $20 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$.

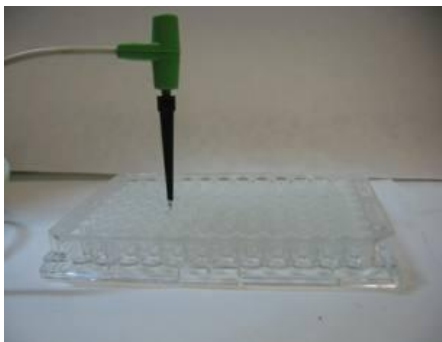
Na obr. 30 je uvedeno porovnání kalibračních křivek vlastních elektrod, které mají různou funkční složku a stejné pojivo (Cyberbond U303). Lepších výsledků dosahovala elektroda s použitím uhlíkových nanotrubic. Což je pravděpodobně způsobeno větší plochou nanotrubic oproti šupinám grafitu.



Obr. 30 Porovnání kalibračních křivek elektrod C14 a N13

7.6.1 Uhlíková špička

Při měření iontů těžkých kovů bylo vyzkoušeno použití jako WE běžně dostupné pipetovací špičky obsahující vodivé polymery s obsahem uhlíku. Špička je znázorněna na obr. 31. Při měření na špičce bylo dosaženo reprodukovatelných výsledků. Měření bylo provedeno na miniaturizovaném potenciostatu (obr. 32) od firmy PalmSens, Nizozemí [33], metodou diferenčně pulzní voltametrií. Referenční elektroda byla použita Ag/AgCl (Ag/AgCl Reference Electrode 6.0728.020, Metrohm, Švýcarsko) a pomocná elektroda byla uhlíková (Glassy Carbon Rod (GC) 6.1247.000, Metrohm, Švýcarsko). Jako elektrolyt byl použit acetátový pufr pH = 5.

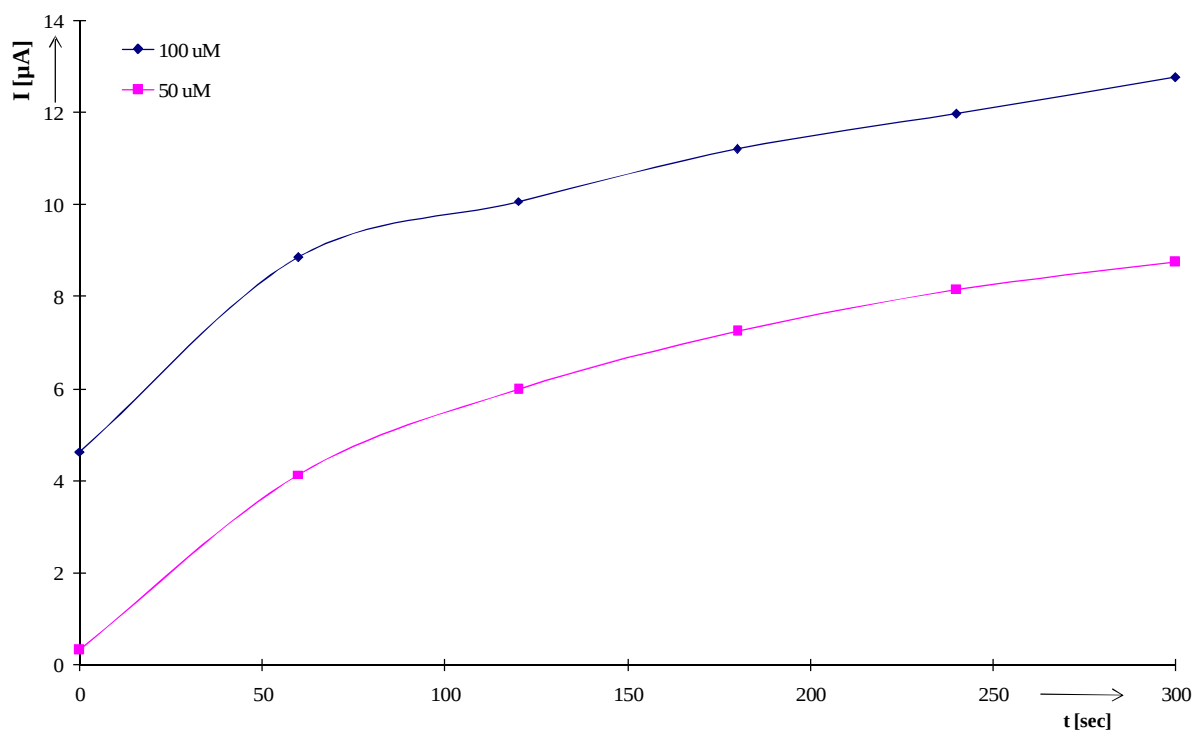


Obr. 31 Uhlíková špička



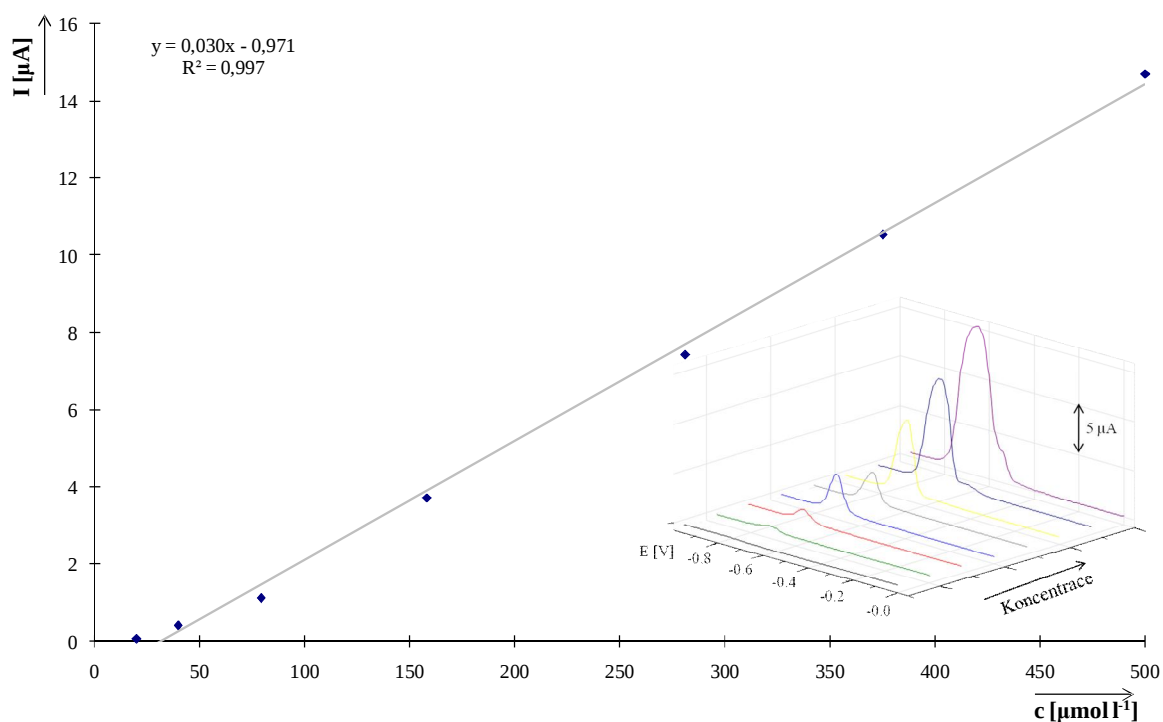
Obr. 32 Potenciostat PalmSens

Měření doby akumulace bylo provedeno v rozsahu potenciálů $-0,95$ až 0 V. Výsledek je zobrazen na obr. 33.



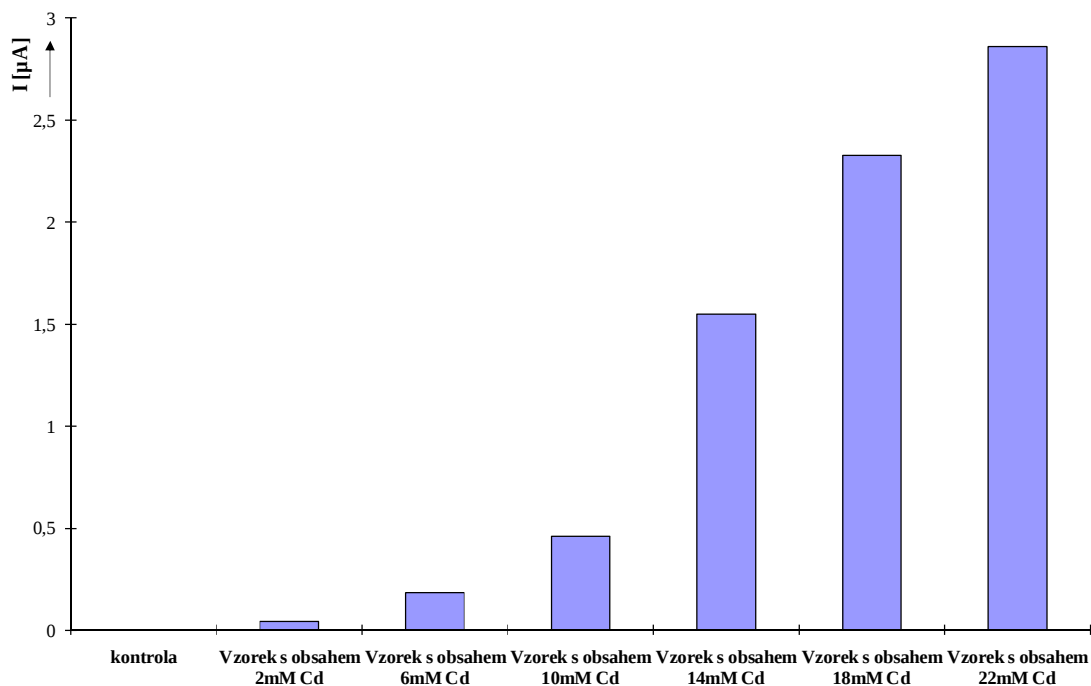
Obr. 33 Závislost výstupního proudu na době akumulace $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

Kalibrační křivka $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ byla změřena v rozsahu potenciálů -0,95 do 0 V. Akumulace byla prováděna při potenciálu -0,9V po dobu 120 sec. Detekční limit dosažený touto elektrodou byl při akumulaci 240 sec. $0,24 \mu\text{mol l}^{-1}$. Výsledek je zobrazen na obr. 34.



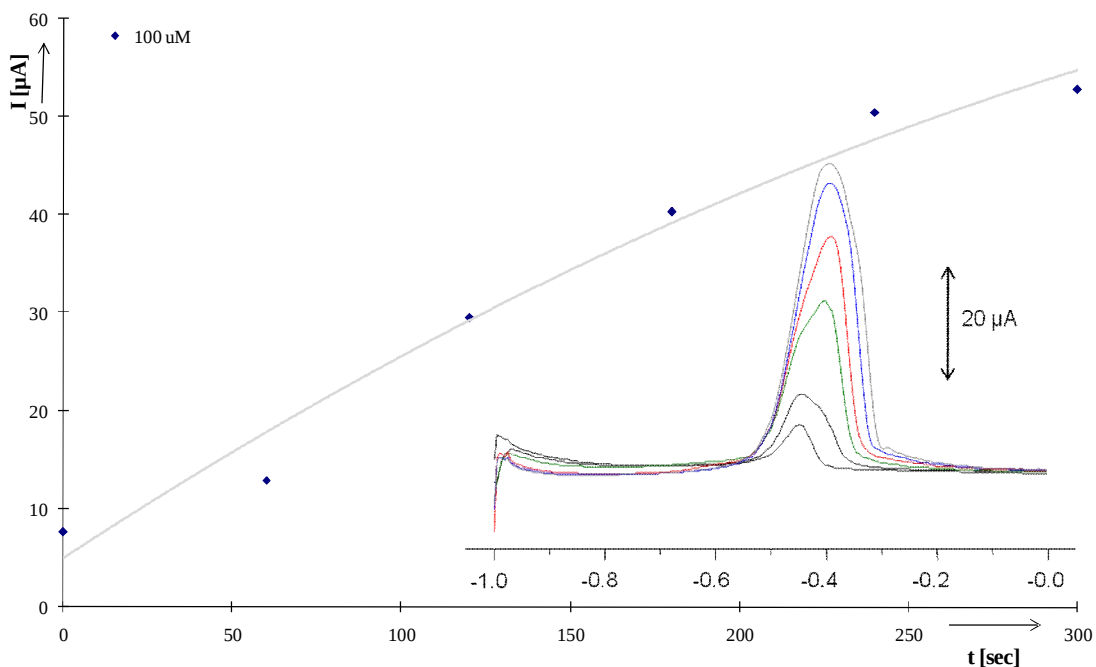
Obr. 34 Kalibrační křivka $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

Byla provedena analýza reálných vzorků kukuřičné mouky kontaminované ionty kadmia obr. 35. Měření probíhalo v rozmezí potenciálů od -1,2V do 0V, akumulace 120 sec. na potenciálu -0,9V.



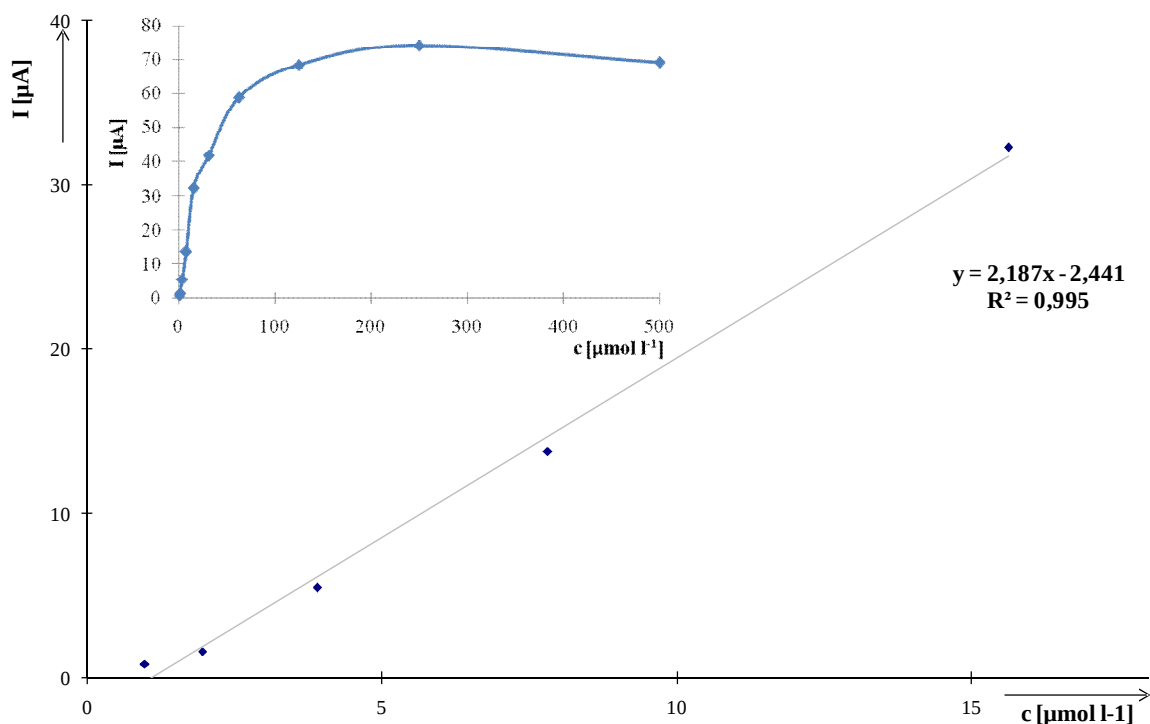
Obr. 35 Analýza reálných vzorků kukuřičné mouky kontaminované ionty kadmia

Na obr. 36 je zobrazena závislost výstupního proudu na době akumulace $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Rozsah potenciálů pro měření byl -0,95V až 0V.



Obr. 36 Závislost výstupního proudu na době akumulace $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

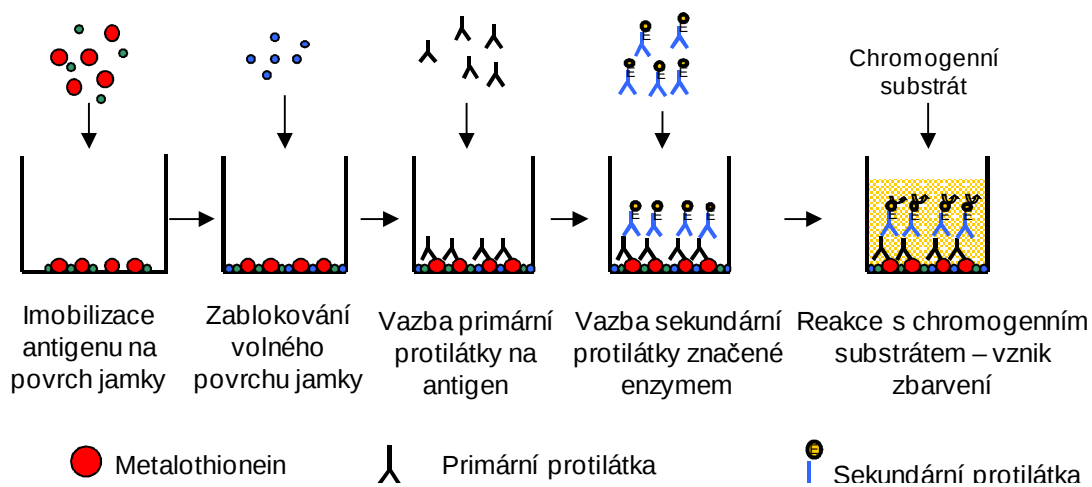
Kalibrační křivka $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ zobrazena na obr. 37 byla změřena v rozsahu potenciálů -1 do 0 V. Akumulace byla zvolena při potenciálu -0,7 po dobu 120 sec. Změřený detekční limit byl $0,24 \mu\text{mol l}^{-1}$ při akumulaci 240 sec.



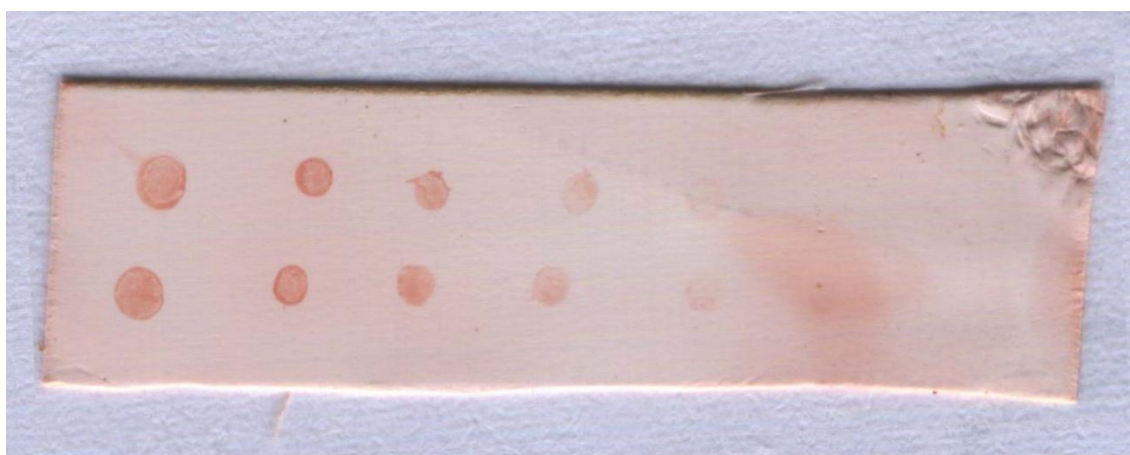
Obr. 37 Kalibrační křivka $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ měřená na uhlíkové špičce

7.6.2 Dot Blot

Pomocí imunochemické metody Dot Blot byla ověřena selektivní vazba primárních protilátek na metalothionein a následná vazba sekundární protilátky značená enzymem. Postup Dot Blot je na obr. 38. Na PVDF membránku byl nanesen v podobě teček antigen v našem případě metalothionein, poté byl zbytek povrchu membrány vysycen. Následně byla membrána promývána nejprve v primární a poté v sekundární (značené) myší protilátce. Na závěr se membrána nechala promývat v chromogenním substrátu, který zapříčinil zbarvení membránky v místě značené sekundární protilátky. Výsledek měření je na obr. 39.



Obr. 38 Postup Dot Blot



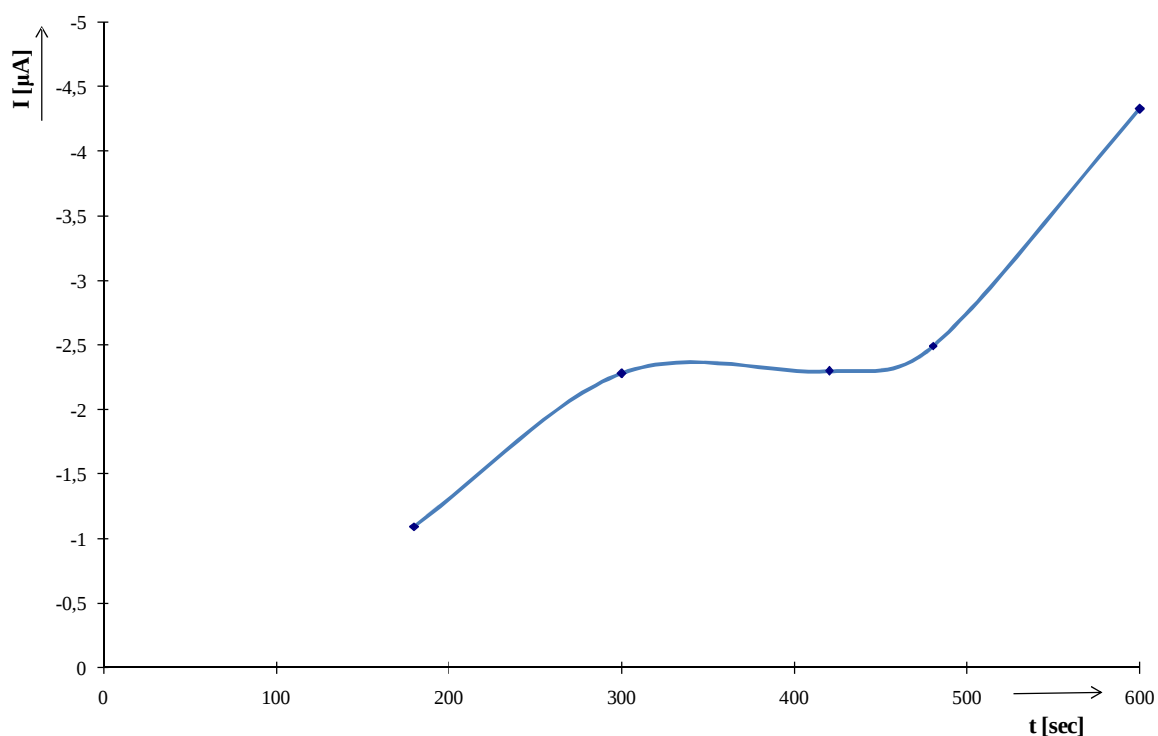
Obr. 39 Výsledek Dot Blot

Na obr. 39 jsou vidět jednotlivé koncentrace metalothieinu (MT), zleva je tečka 20 μl s koncentrací MT 10 $\text{ng } \mu\text{l}^{-1}$, po té následují tečky o velikosti 10 μl a koncentracemi 10 $\text{ng } \mu\text{l}^{-1}$, 5 $\text{ng } \mu\text{l}^{-1}$, 2,5 $\text{ng } \mu\text{l}^{-1}$, 1,25 $\text{ng } \mu\text{l}^{-1}$ a 0,625 $\text{ng } \mu\text{l}^{-1}$. Tímto postupem byly ověřeny jednotlivé vazby. Modifikací povrchu elektrody primárními látkami by bylo možné selektivně nachytat metalothionein ze zkoumaného vzorku, který na sebe dokáže vázat těžké kovy. Tím by bylo možné realizovat TLV biosenzor, který by měl velkou selektivitu a mohl by dosahovat větší citlivosti než klasické elektrochemické senzory.

7.6.3 Modifikovaná pastová elektroda

Ze získaných poznatků z kap. 7.6.2 byla modifikována pastová uhlíková elektroda (CPE). Cílem bylo vytvořit selektivní bioelektrodu na těžké kovy. Do pasty, která se skládala z expandovaného uhlíku a oleje byla přimísena primární slepičí protilátka.

Při měření bylo na pastové elektrodě akumulováno po dobu 300 sec. 10 μl metalothioneinu ($250 \mu\text{g ml}^{-1}$) - mimo pufr. Poté byla elektroda omyta v destilované vodě. V dalším kroku bylo na elektrodu kápnuto 10 μl dusičnanu draselného ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) a měnila se doba, po kterou docházelo k interakci. Výsledná závislost je na obr. 40.



Obr. 40 Závislost výstupního proudu na době interakce MT a $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

7.7 Hygienický limit kadmia

Hlavním legislativním nástrojem upravujícím vypouštění kadmia a jeho sloučenin do vodního prostředí je Směrnice Rady 76/464/EHS [34]. Emisní limity pro vypouštění kadmia do vodního prostředí jsou v tab. 5.

Tab. 5 Emisní limity kadmia

Průmyslové odvětví	Přípustná hodnota	Koncentrace
Spalování odpadů (kadmium a jeho sloučeniny, vyjádřené jako Cd)	0,05 mg.l ⁻¹	0,445 μ mol l ⁻¹
Povrchová úprava kovů a plastů	0,1 mg.l ⁻¹	0,890 μ mol l ⁻¹
Smaltování	0,2 mg.l ⁻¹	1,779 μ mol l ⁻¹
Lakování	0,2 mg.l ⁻¹	1,779 μ mol l ⁻¹
Obrábění	0,2 mg.l ⁻¹	1,779 μ mol l ⁻¹
Elektrotechnická výroba	0,2 mg.l ⁻¹	1,779 μ mol l ⁻¹

Přípustná hodnota je přepočítána na koncentraci iontů Cd v litru vody podle vzorce (3).

$$m = c \times FW \times V \quad (3)$$

m hmotnost přídavku [g]

c koncentrace roztoku [M]

FW relativní atomová hmotnost - FW_{Cd}= 112,411 [22]

V objem roztoku [l]

8 Závěr

Cílem této práce bylo hledat vhodné materiály pro realizaci elektrod tlustovrstvých senzorů pro detekci těžkých kovů. Pro porovnání byly vytvořeny pracovní elektrody s různými typy past pro aktivní vrstvu. Jednalo se o komerčně dodávané pasty pro pracovní elektrody, pasty s obsahem grafitu za použití různých vazebních složek, pastu s obsahem uhlíkových nanotrubic a elektrody s přímým růstem uhlíkových nanotrubic.

Ze všech změřených elektrod při měření iontů kadmia vyšla nejlepší kalibrační křivka u elektrody s označením NM22, která byla získána na elektrodě realizované přímým růstem CNTs na povrchu pracovní elektrody. Porovnání senzorů s různými typy past je uvedeno na obr. 29. Zjištěný detekční limit senzoru NM22 byl změřen $20 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$. Dosažená proudová hustota při oxidaci kademnatých iontů byla při koncentraci $186 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ $25,1 \text{ } \mu\text{A mm}^{-2}$ a při redukci byla tato hodnota $4,22 \text{ } \mu\text{A mm}^{-2}$. Z všech měření vyplývá, že je elektroda citlivější při oxidaci iontů kadmia, než při jejich redukci.

Další proměřenou elektrodou pro stanovení iontů těžkých kovů se projevila pipetovací špička s obsahem uhlíku (kap. 7.6.1), která podává reprodukovatelné výsledky. Měření probíhalo na iontech kadmia a olova. U obou kovů bylo dosaženo lineárních a reprodukovatelných kalibračních křivek (obr. 34 a obr. 37). Zjištěný detekční limit je $0,24 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ při akumulaci 240 sec. pro kadmium i olovo. Lepší detekční limit je pravděpodobně daný větším aktivním povrchem elektrody.

Hygienické normy podle kap. 7.7 určují koncentraci kadmia v pitné vodě $0,445 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$, což je 50 krát menší hodnota, než námi dosažený detekční limit na tlustovrstvém senzoru (NM22 $20 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$). Lepšího výsledku bylo dosaženo při měření na uhlíkové špičce, kde bylo dosaženo detekčního limitu $0,24 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ při akumulaci 240 sec., Při použití špičky jako pracovní elektrody by bylo možné detekovat polutant v pitné vodě dle hygienických směrnic. Dobré výsledky dosažené na uhlíkové špičce jsou pravděpodobně způsobeny velkou aktivní plochou elektrody oproti tlustovrstvé elektrodě (jedná se o dutou 3D strukturu). Pro dosažení lepších výsledků na tištěných elektrodách bude třeba použít jiné materiály, jako je např. netoxický galinsatn, který se jeví jako vhodná náhrada za toxickou rtuť [35] nebo biologicky modifikovanou elektrodu.

Jedním řešením biologicky modifikované elektrody by bylo možné použít antigen a jeho protilátky. Imunochemickou metodou Dot Blot (kap. 7.6.2) byla ověřena selektivní vazba metalothioneinu (antigen) a jeho protilátky. Pomocí primárních slepičích protilátek byla modifikována uhlíková pastová elektroda. Dále došlo k interakci s metalothioneinem a poté

s těžkým kovem. Byla změřena závislost výstupní proudové hustoty na době interakce mezi kadmíem a metalothioneinem. Výsledný graf je na obr. 40. Z grafu vyplývá, že vazba ověřená pomocí Dot Blot je realizovatelná na uhlíkové elektrodě. Graf ukazuje nejideálnější dobu pro interakci metalothineinu s ionty kadmia a to 300 sec. Do budoucna by bylo možné vytvořit protilátkami modifikovaný materiál vhodný pro umístění na pracovní elektrodu elektrochemického tlustovrstvého senzoru. Lze očekávat, že takovouto modifikací senzoru by vznikl biosenzor, u kterého by mohlo dojít ke značnému zvýšení citlivosti na ionty těžkých kovů.

Literatura

- [1] SZENDIUCH, I.; *Základy technologie mikroelektronických obvodů a systém*, 1. vyd. Brno: VUT, nakladatelství VUTIUM, 2006. 379 s. ISBN 80-214-3292-6
- [2] Heatron.com – Inovations in Heating and Lighting [online], USA, Heatron company [cit. 2008-05-26] Dostupné z WWW: <http://www.heatron.com/>
- [3] HUBÁLEK J.; ADÁMEK M.; *Mikrosenzory a mikroelektromechanické systémy* [pdf], Brno: VUTBR [cit. 2007-11-8] Dostupné z WWW: http://www.feec.vutbr.cz/et/Mikroelektronicke_senzory_a_systemy_S.pdf
- [4] BVT Technologies [online], Brno CZ, BVT Technologies [cit. 2008-05-26] Dostupné z WWW: <http://www.Bvt.cz>
- [5] UPCE; *Laboratorní úlohy z analytické chemie: Polarografie* [online], Pardubice: UPCE [cit. 2007-6-5]. Dostupné z WWW: <http://www.upce.cz/priloha/kalch-anal2lab-uloha3>
- [6] ŠÍMA, J.; *Elektrochemické analytické metody* [online], České Budějovice: Jihočeská univerzita: Biologická fakulta [cit. 2007-5-18]. Dostupné z WWW: http://tomcat.bf.jcu.cz/sima/analyticka_chemie/elektroa.htm
- [7] OPEKAR, Fr.; *Elektrochemické metody* [online] Praha: Univerzita Karlova v Praze: Katedra analytické chemie [cit. 2008-05-26], Dostupné z WWW: <http://www.natur.cuni.cz/~opekar/elchem/c230p03.html>
- [8] *Tlustovrstvé technologie ve výrobě elektronických součástek*, [online] Přednášky do předmětu “Elektrotechnické materiály a technologie” BS studijního programu. ČVUT v Praze. [cit. 2007-5-20] Dostupné z WWW: <http://martin.feld.cvut.cz/~pelikano/vyuka/EMT.html>
- [9] Victory Factory; *Screen Printing Supplies* [online], USA NY, Victory Factory [cit. 2007-5-21]. Dostupné z WWW: <http://www.victoryfactory.com/>
- [10] BTU International, Inc.; BTU [online], USA: BTU [cit. 2007-11-20] Dostupné z WWW: <http://www.btu.com>
- [11] OBDRŽÁLEK, J.; Nernstova rovnice srozumitelně [online], Praha: Univerzita Karlova: Ústav teoretické fyziky, [cit. 2008-05-18]. Dostupné z WWW: <http://utf.mff.cuni.cz/~jobdr/download/NERNST.pdf>

- [12] Procon; *Potenciometrie*, [online], Liberec: Procon [cit 2007-6-5]. Dostupné z WWW: <http://www.procon.clnet.cz/informace/infpot1.htm>
- [13] BURDA, J.; *Přednášky z obecné chemie* [online], Praha: Matematicko-fyzikální fakulta UK, [cit 2007-6-5] Dostupné z WWW: <http://physics.mff.cuni.cz/kchfo/burda/pre.htm>
- [14] VYTRÁS, K.; *Kapitoly ze současné potenciometrie*: 2. doplněné vydání, Praha: Univerzita Pardubice, ALIT, 1997. str.: 72
- [15] LABÍK, S.; BUREŠ, M.; CHUCHVALEC, P.; KOLÁFA, J.; NOVÁK, J.; ŘEHÁK, K.; Standardní redukční elektrodové potenciály při 25°C - elektrody druhého druhu [online], Praha: VŠCHT [cit. 2007-6-5] Dostupné z WWW : <http://www.vscht.cz/fch/prikladnik/prikladnik/tab/eldruhe.html>
- [16] Nadační fond Jaroslava Heyrovského [online]: Praha [cit. 2008-5-29]. Dostupné z WWW: <http://www.njh.cz>
- [17] KALVODA, R.; KŮTA, J.; *Moderní polarografické a voltametrické metody*, Chemické listy 74 (674 – 693) Praha: Ústav fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského, vydáno 1980 dostupné z WWW: http://www.eurochem.cz/polavolt/obecne/techniky/kalvoda_kuta.htm
- [18] KIZEK, R.; PETŘEK, J.; VÍTEČEK, J.; PETRLOVÁ, J.; ADAM, V.; POTĚŠIL, D.; MIKELOVÁ, R.; *Cvičení ze speciálních biochemických metod* [pdf], Brno: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně – Ústav chemie a biochemie a Ústav botaniky a fyziologie rostlin [cit. 2007-6-5] Dostupné z WWW: <http://old.mendelu.cz/~kizek/publikace/pdf/2006/Navody.pdf>
- [19] VYDRA, F.; ŠTULÍK, K.; JULÁKOVÁ, E.; *Rozpouštěcí polarografie a voltametrie*, Praha: SNTL, 1977, str. 218
- [20] 5. celostátní seminář učitelů středních škol ČR; *Perspektivy elektroniky 2007 - sborník přednášek*: Rožnov pod Radhoštěm 29.3.2007 Dostupné z WWW: <http://www.roznovskastredni.cz/dwnl/pel2007/PEL07.pdf> ISBN 978-80-239-9006-5
- [21] JANDERKA, P.; *Cyklická voltametrie* [pdf]: Brno: Masarykova univerzita [cit. 2007-6-5] Dostupné z WWW: <http://cheminfo.chemi.muni.cz/ktfch/janderka/Pomucky/Cyklicka%20voltametrie.pdf>
- [22] WIKIPEDIE; *Otevřená encyklopedie*: Hlavní strana [online]. 2008 [cit. 2008-05-19]. Dostupné z WWW: <http://wikipedia.org>

- [23] RADUSHKEVICH; LUKYANOVICH; *Soviet Journal of Physical Chemistry* [pdf] 1952 [cit. 2008-05-19] Dostupné z WWW: <http://carbon.phys.msu.ru/publications/1952-radushkevich-lukyanovich.pdf>
- [24] SUMIO, I.; Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 11/1991, vol. 354 str. 56. ISSN 0028-0836
- [25] Foldvari, M.; *The School of Pharmacy – Foldvari Research Group*, [online], Canada: School of Pharmacy [cit. 2008-05-26] Dostupné z WWW: <http://www.pharmacy.uwaterloo.ca/research/foldvari/about/index.html>
- [26] KIZEK, R.; VACEK, J.; TRNKOVA, L.; KLEJDUS, B.; KUBAN, V.; *Elektrochemické biosenzory v analýze zemědělských produktů a vzorků životního prostředí* CHEMICKE LISTY 97 (10): 1003-1006 2003
- [27] BALAŠTÍK, O.; ADAM, V.; BEKLOVÁ, M.; KIZEK, R.; *Metalothionein a jeho vztah k metabolismu iontů těžkých kovů*, Krmivářství, ročník 10, číslo 4, 2006, 30-32
- [28] FABRIK, I.; KUKAČKA, J.; ADAM, V.; PRŮŠA, R.; ECKSCHLAGER, T.; KIZEK, R.; *Metalothionein a jeho vztah k protinádorové léčbě na bázi platinových komplexů*, Praktický lékař 2007, 88, č.2
- [29] PRÁŠEK, J.; *tlustovrstvé senzory pro detekci těžkých kovů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2007. 127 s. Vedoucí doktorské práce Doc. Ing. Ivan Szendiuch, CSc.
- [30] DOSTÁL, V.; *Vytváření uhlíkových nanotrubelek na pracovní elektrodě elektrochemického senzoru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2007. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jaroslav Hubálek, Ph.D.
- [31] NAVAJO, otevřená encyklopedie; *Chlorid draslíku* [online], Luhačovice [cit. 2007-11-20] Dostupné z WWW: <http://chlorid-drasliku.navajo.cz/>
- [32] DuPont; DuPont Microcircuit Materials. [online], DuPont. [cit. 2007-12-9] Dostupné z WWW: <http://www.dupont.com/mcm/matind.html>
- [33] Palm Instruments BV PalmSens; *Elektrochemical Sensor Interface* [online]. Houten, Netherlands: Palm Instruments BV [cit. 2005-03-26]. Dostupné z WWW: <http://www.palmsens.com>

- [34] Ministerstvo životního prostředí; *Kadmium a jeho sloučeniny*. [pdf]. ČR: Ministerstvo životního prostředí. [cit. 2008-05-26]. Dostupné z WWW: [http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/\\$pid/MZPLSF4H1VU6/\\$FILE/oov_47_Kadmium_20040414.pdf](http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/$pid/MZPLSF4H1VU6/$FILE/oov_47_Kadmium_20040414.pdf)
- [35] SURMANN, P.; ZEYAT, H.; *Voltammetric analysis using a self-renewable non-mercury electrode* [pdf], Anal Bioanal Chem, 2005, VOL. 383, 1009-1013 [cit. 2008-05-20], Dostupné z WWW: <http://www.springerlink.com/content/u56778qp82717578/fulltext.pdf>

Seznam použitých zkratk a symbolů

AE	pomocná elektroda (Auxiliary Electrode)
c	koncentrace depolarizátoru
CNTs	uhlíkové nanotrubic (Carbon Nanotubes)
CPE	uhlíková pastová elektroda (Carbon Paste Electrode)
CV	cyklická voltametrie (Cyclic Voltammetry)
D	difúzní koeficient
DPV	diferenční pulsní voltametrie (Differential Pulse Voltammetry)
E	potenciál
$E_{1/2}$	pulvlny potencial (potential vrcholu píku
E_a	potencial anody
E_k	potencial katody
F	Faradayova konstanta - $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
FW	relativní atomová hmotnost
I	proud
I_a	anodický proud
I_k	katodický proud
I_l	konvektivně – difúzní limitní proud
ISE	iontove selektivni elektrody
J	proudová hustota
K	poměr koncentrace draselných iontů uvnitř a vně buňky
k'	numerická konstanta
m	hmotnost přídatku
MWNTs	vícestěnné uhlíkové nanotrubic (Multiple-Walled Carbon Nanotubes)
n	úhrnný náboj zkoumaného iontu
r	poloměr diskové elektrody
R	molární plynová konstanta - $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

RDE	rotující disková elektroda (Rotating Disc Electrode)
RE	referenční elektroda (Reference Electrode)
SEM	skenovací elektronový mikroskop (Scanning Electron Microscope)
SW	Square wave voltametrie
SWNTs	jednostěnné uhlíkové nanotrubic (Single-Walled Carbon Nanotubes)
T	termodynamická teplota buňky (~ 293 K)
t	čas
TLV	tlustovrstvý/á/é
U _{el}	potenciál kovové elektrody
ω	úhlová rychlost otáčení elektrody
V	objem roztoku
WE	pracovní elektroda (Working Electrode)
z	počet vyměňovaných elektronů