

## SPE-ELEKTRODE V ANALITIKI

Barbara Petovar, Matjaž Finšgar

STROKOVNI ČLANEK

Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor

### POVZETEK

Zaradi potrebe po hitrih *in situ* in *in vivo* meritvah so bile razvite SPE-elektrode (elektrode, proizvedene s tehnologijo sitotiska, angl. *screen-printed electrode*). SPE so serijsko proizvedene z nizkimi proizvodnimi stroški in namenjene za enkratno uporabo. Tanke plasti delovne, referenčne in pomožne elektrode so nanesene na majhen plastičen ali keramičen nosilec za tvorbo trielektrodnega sistema, ki je potreben v voltametriji. SPE so uporabne za določanje različnih spojin. Za analize lahko uporabimo nemodificirane SPE, z ogljikovo, zlato, platinsko ali drugo delovno elektrodo. Na lastnosti SPE lahko vplivamo z modifikatorji, kot so kovinske prevleke, nanodelci ali encimi. Pri merjenju z SPE se uporabljajo elektrokemijske metode, pogosto inverzna voltametrija (angl. *stripping voltammetry*).

**Ključne besede:** SPE- elektrode, trielektrodni sistem, nemodificirane in modificirane SPE

### Screen Printed Electrodes in the Analytics

#### ABSTRACT

To perform rapid *in situ* and *in vivo* measurements screen-printed electrodes (SPE) were developed. SPEs are serially produced and are considered as low-cost disposable electrodes. Thin inks of working, reference and counter electrodes are printed on a plastic or ceramic substrate. SPE electrodes are used for determination of different substances. These electrodes can be based on carbon, gold, platinum or modified materials. SPEs can be modified in different ways: metal film-modified SPEs, nanoparticle-modified SPEs or enzyme-modified SPEs. Electrochemical methods, such as stripping voltammetry is frequently employed to perform sample analysis with SPE-electrodes.

**Keywords:** screen-printed electrodes, three-electrode cell, unmodified and modified SPE

### 1 UVOD

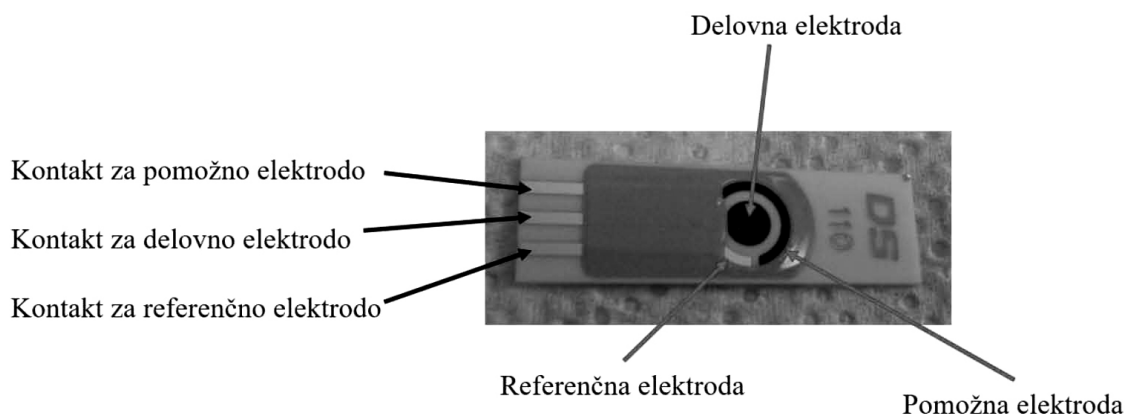
Dandanes je izziv za kemike razviti metode, ki omogočajo hitre in *in situ* analize. Metode morajo biti tudi občutljive, natančne in točne. Pogosto morajo omogočati določanje različnih substanc z različnimi lastnostmi v vzorcih iz okolja. Za takšne analize so

prikladne elektrokemijske metode, saj velja zanje visoka občutljivost, selektivnost, po navadi se za analize uporabljajo prenosne naprave in so poceni. Med elektrokemijskimi metodami je inverzna (angl. *stripping*) voltametrija verjetno najpogosteje uporabljena metoda. Ta je tudi primerljiva z atomsko absorpcijsko spektroskopijo in drugimi tehnikami za določanje sledov analitov kovin. Klasične inverzne analize se izvajajo polarografsko na elektrodah iz živega srebra. Zaradi težnje po hitrih *in situ* analizah z elektrodami, manj toksičnimi za okolje, kot je živo srebro, so bile kot alternativa klasičnim razvite SPE-elektrode (elektrode, proizvedene s tehnologijo sitotiska, angl. *screen-printed electrode*) [1].

### 2 DEFINICIJA, LASTNOSTI IN DELOVANJE SPE

SPE-elektrode so na poceni plastične ali keramične nosilce natisnjene različne plasti. Plasti iz ogljika, zlata ali podobnega materiala delujejo kot delovna elektroda. Srebrna elektroda se uporablja kot referenčna elektroda, platinska elektroda pa kot pomožna elektroda [1, 2]. Če elektrodni material omogoča, so lahko nosilci tudi papirnati, teflonski, stekleni ali silikonski (npr. za srebrove elektrode) [2]. Splošne dimenzije nosilcev elektrod so 34 mm × 10 mm × 0,5 mm. Električni kontakti so po navadi iz srebra [3]. **Slika 1** prikazuje SPE-elektrodo proizvajalca DropSens (Llanera, Španija).

V splošnem poteka proizvodnja SPE-elektrod preko mreže, ki določa velikost in obliko elektrode. Skozi to mrežo je natisnjena viskozna tekočina, ki vsebuje grafit, zlato, srebro, platino, polimere in dodatke, kot so kovine, kovinski oksidi, encimi, ionski izmenjevalci ipd. Material, ki ga nanašamo, ima



**Slika 1:** SPE-elektroda proizvajalca DropSens (Llanera, Španija) [3]

visoko viskoznost. Med nanašanjem, ko ta material stiskamo z otiralom ali valjem na podlago, se le-ta pod pritiskom redči, kar mu omogoča prodiranje skozi mrežo in s tem nastanek točno določene oblike in velikosti nanosenih elektrod. Ko pride tekočina v stik s keramično ali plastično podlago, se vrne na prvotno viskoznost in obdrži zastavljeno obliko in velikost. Pripravljena elektroda se potem 30 min segreva na 60 °C. V celotnem postopku priprave SPE se uporablja več mrež, različne za različne dele elektrode. Pred nanašanjem drugega dela elektrode se mora prvi nanoseni del strditi. To se doseže s termično obdelavo. Po nanosu vseh elektrod se na SPE nanese še zaščitna prevleka, predvsem za izolacijo prevodne poti elektrod na podlagi. **Slika 2** prikazuje osnovni postopek izdelave SPE [2].

Celotna ploščica oziroma SPE-elektroda lahko deluje kot elektrokemijska celica, na katero namestimo kapljico vzorca. Kapljica mora pokriti natisnjeno delovno, referenčno in pomožno elektrodo [1]. Leta 1990 je bila za pripravo SPE uporabljena sitotiskarska tehnologija (angl. *screen-printing*), ki ponuja proizvodnjo velikih količin izredno poceni, ampak zelo ponovljivih in zanesljivih senzorjev za enkratno uporabo na kraju vzorčenja. Zaradi težnje po serijski proizvodnji poceni SPE-elektrod za detekcijo številnih substanc se sitotiskarska tehnologija hitro razvija [1, 2].

SPE-elektrode lahko delujejo tudi s potapljanjem elektrode v raztopino. Na nosilec je lahko nanosen en trielektrodni elektrokemijski sistem (delovna, referenčna, pomožna elektroda) ali več sistemov, npr. osem trielektrodnih elektrokemijskih sistemov na enem nosilcu [3].

Ker je za SPE-elektrode značilno, da so poceni, namenjene za enkratno uporabo in za analizo majhnih

količin vzorca, so primerne za nadzor kakovosti ali za raziskovalne namene. Uporabne so na področju okoljskih in kliničnih raziskav ter za raziskavo hrane [3].

SPE-elektrode so uporabne za analizo različnih spojin. Mogoče jih je modificirati na različne načine in z različnimi modifikatorji. Na sestavo natisnjenih plasti lahko vplivamo z dodatki, npr. kovin, encimov, polimerov, kompleksantov ipd. osnovnemu materialu pred tiskanjem na nosilce. Obstaja pa tudi možnost modifikacije že proizvedenih elektrod z nanašanjem različnih spojin (prevlek) na površino elektrode, kot npr. kovinskih plasti, polimerov, encimov ipd. [1, 2].

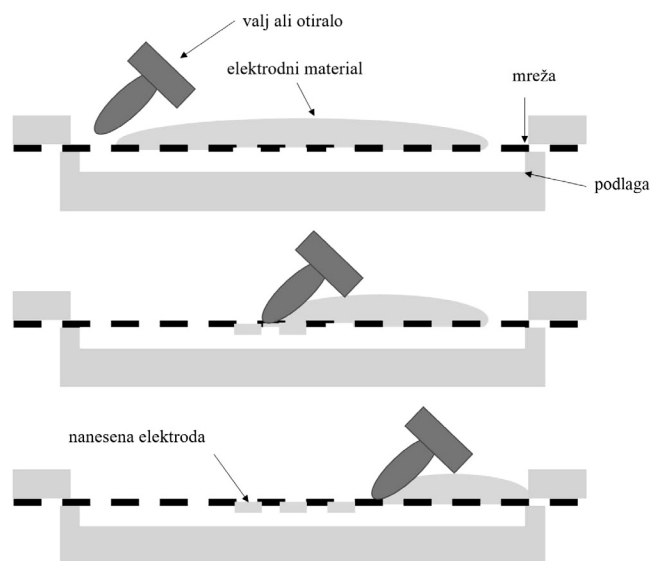
Obstajajo SPE-elektrode s prevleko iz bakra, bizmuta, antimona, niklja, kroma, molibdena, svinca, jekla, ogljikovega jekla in diamanta. Takšne elektrode so uporabne tudi kot biosenzorji. SPE-elektrode so lahko modificirane tudi tako, da je spremenjena delovna elektroda (npr. elektroda iz rutenijevega oksida, paladija, bizmutovega oksida, nikljevega oksida) [3].

### 3 PRIMERI UPORABE SPE-ELEKTROD

#### 3.1 Nemodificirane SPE-elektrode

Zelo redko so v praksi uporabljene nemodificirane SPE-elektrode, ki so osnovane na ogljiku (SPCE-elektrode). Od teh je najpogosteje uporabljen ogljik v obliki grafita zaradi enostavne tehnološke obdelave in nizke cene [1]. Vasjari s sodel. [4] je ugotavljal odziv SPCE na cistein in tirozin v komercialnih farmacevtskih vzorcih. Pri tem so uporabljali tehniko linearne preleta in hidrodinamsko voltometrijo. Za delovanje senzorja je bila potrebna uporaba nižjega potenciala v primerjavi s sistemom s klasično ogljikovo in platinsko elektrodo. Ugotovili so linearno območje med 0,5  $\mu\text{M}$  in 50,0  $\mu\text{M}$ , z vrednostmi  $R^2$ , višjimi od 0,9980 za obe substanci [4]. SPCE-elektrode so bile uporabljene tudi na področju analize kovinskih ionov v raztopinah. Honeychurch s sodel. [5] je uporabil metodo diferencialne pulzne anodne inverzne voltetrije za določevanje Cu(II). Metodo so uporabili tudi v vzorcih vode in govejem serumu. Določena meja zaznavnosti (angl. *limit of detection*, LOD) za Cu(II) je bila 8,2 ng/mL, točnost metode pa večja od 90 % (gre za preračunan izkoristek) [5].

Čeprav je večina SPE-elektrod osnovana na ogljiku, v obliki grafita, so ponekod uporabljene tudi elektrode iz natisnjenih plasti zlata ali srebra. Laschi s sodel. [6] je uporabil SPE-elektrode, osnovane na zlatu (Au-SPE), za analizo Pb(II), Cu(II), Hg(II) in Cd(II). Pri tem so uporabili SW-anodno inverzno voltometrijo (SWASV, angl. *square wave*). Določili so LOD za Pb(II) 0,5  $\mu\text{g/L}$ , za Cu(II) 2,0  $\mu\text{g/L}$ , za Hg(II) 0,9  $\mu\text{g/L}$  in za Cd(II) 1,4  $\mu\text{g/L}$  in vrednosti RSD (relativni standardni odmik) za Pb(II) 7 %, za Cu(II) 12 %, za Hg(II) 4 % in za Cd(II) 14 % [6]. Zen s sodel.



**Slika 2:** Osnovni postopek izdelave SPE [2]

[7] je SWASV-tehniko uporabil za določanje Pb(II) z Ag-SPE-elektrodo, brez kemijske modifikacije. Dosežen LOD je bil 0,46 µg/L in območje linearnosti 5–80 µg/L [7].

### 3.2 SPE-elektrode s prevlekami

V večini primerov je delovna grafitna elektroda prevlečena s tanko živosrebrno plastjo, kar omogoča elektrokemijsko predkoncentriranje težkih kovin pri njihovi analizi. Wang [1, 8] je prvi demonstriral uporabo SPCE-elektrode z živosrebrno prevleko za določanje Pb(II) v µg/L. Pri tem je uporabil inverzno voltometrijo in potenciometrijo. Podobno je želel analizirati druge kovinske ione, kot sta Cd(II) in Cu(II). Za njim so bile objavljene še številne študije različnih metod za analizo različnih kovin (Pb(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II)). Desmond s sodel. [9] je določil LOD za Zn(II) 55 µg/L, za Cd(II) 71 µg/L, za Pb(II) 64 µg/L in za Cu(II) 123 µg/L. Za določanje kovin so uporabili diferencialno pulzno anodno inverzno voltometrijo in čas nalaganja 300 s [9]. Palchetti s sodel. [10] je z uporabo SWASV in potenciometrične inverzne analize določal Cu(II), Pb(II) in Cd(II) z SPCE-elektrodo z živosrebrno prevleko. Doseženi LOD so bili 0,4 µg/L za Pb(II), 1 µg/L za Cd(II) in 8 µg/L za Cu(II) pri SWASV-tehniko ter 0,6 µg/L za Pb(II), 0,4 µg/L za Cd(II) in 0,8 µg/L za Cu(II) pri potenciometrijski inverzni analizi [10].

Zaradi toksičnosti živega srebra in posledično okoljskih problemov se je razvoj in raziskovanje SPE usmerilo v uporabo nemoificiranih SPE-elektrod in uporabo kovinskih prevlek (zlato, srebro, nikelj, bizmut) na SPE-elektrodah.

Kadara s sodel. [11] je simultano analiziral Pb(II) in Cd(II) z metodo inverzne kronopotenometrije in z uporabo SPE-elektrode z bizmutovo prevleko. Določene vrednosti LOD so bile 8 µg/L za Cd(II) in 10 µg/L za Pb(II). Uporabili so čas nalaganja 120 s. Uporabljena metoda je bila aplicirana za analizo ekstraktov tal in odpadnih voda. Za primerjavo je bila uporabljena še elektroda z živosrebrno prevleko in ICP-MS metoda [11].

Prvi primer SPCE-elektrode z zlato prevleko je opisal in objavil Wang s sodel. [1, 12]. Analizirali so ione svinca in živega srebra. Masawat s sodel. [13] je z SPCE-elektrodo z zlato prevleko analiziral Pb(II) v pitni vodi in vodi iz pipe. Pri razvoju metode so določili vrednosti LOD 0,8 µg/L pri 120 s nanašanja.

Slater in Dilleen [14] sta objavila primerljivo študijo določanja 2-furaldehida z SPCE-elektrodo z nikljevo prevleko. Območje linearnosti uporabljene metode je bilo 3,7–14,3 mg/L z  $R^2 = 0,99$  [14].

### 3.3 Druge modifikacije SPE-elektrod

Za nalaganje na SPE-elektrode so bili uporabljeni tudi kovinski nanodelci, ki imajo dobre lastnosti in široko uporabnost. Kovinski nanodelci so lahko proizvedeni v raztopini ali z nalaganjem na trdno površino elektrode. Chikae s sodel. [15] je pripravil nanodelce zlata in platine in jih z elektronanosom nanesel na SPCE-elektrodi. Pripravljene elektrode (Au-SPCE in Pt-SPCE) so uporabili za določanje vodikovega peroksida v 0,1 M HCl z metodo ciklične voltometrije. Območje linearnosti za Pt-SPCE elektrodo je bilo 16–2000 µM vodikovega peroksida [15].

Na SPE-elektrodo lahko nanese encime in s tem pripravimo biosenzor. Encimi so proteini, ki katalizirajo specifične kemijske reakcije *in vivo*. Biosenzorji se uporabljajo za analiziranje pesticidov, analizo holesterola, glukoze, vodikovega peroksida, etanola itd. Na SPE-elektrodo lahko nanese tudi kompleks antigen/protilo za analizo hormonov, za genetske teste in klinične analize (infekcije, tumorske markerje, karcinogene snovi) [1].

Huang s sodel. [16] je nanesel encima holesterol oksidazo in holesterol esterazo na površino SPE-elektrode, ki je bila že modificirana z nanodelci zlata. Pri meritvah je prišlo do hidrolize holesterola in nastanka vodikovega peroksida, kar je obenem reduciralo srebrove ione v raztopini in omogočilo nanos srebra na modificirano SPE. Pri analizah je bila uporabljena metoda anodne inverzne voltometrije in kot elektrolit mešanica 0,1 M HNO<sub>3</sub> in 0,6 M KNO<sub>3</sub>. Ugotovljeno je bilo, da je vrednost analiziranih srebrovih ionov linearno odvisna od koncentracije holesterola v vzorcu. To velja za območje 5–5000 µg/mL holesterola z vrednostjo  $R^2 = 0,9983$ . Določen LOD je bil 3,0 µg/mL. Pripravljena elektroda je specifičen, obnovljiv, točen in natančen senzor za določanje holesterola [16].

## 4 SKLEP

Enostavne, serijsko proizvedene, poceni in prenosne elektrode so bile razvite za hitre *in situ* in *in vivo* analize vzorcev. Gre za elektrode, pripravljene s sitotiskarsko tehnologijo, SPE-elektrode (angl. *screen-printed electrode*). SPE so namenjene enkratni uporabi. Če serijsko proizvedene SPE-elektrode niso primerne za določeno analizo, jih lahko spremenimo z različnimi modifikatorji. Kot aktivni deli SPE in njeni modifikatorji so bili preizkušeni že nekateri materiali (ogljik, zlato, nanodelci, encimi). SPE so uporabne za analizo različnih spojin v vzorcih. V prihodnje je razvoj in raziskovanje SPE usmerjeno v iskanje novih materialov delovnih elektrod za nanos na podlago in novih materialov podlag SPE-elektrod.

## 5 LITERATURA

- [1] O. D. Renedo, M. A. Alonso-Lomillo, M. J. A. Martínez, *Talanta*, 73 (2007), 202–219
- [2] H. M. Mohamed, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 82 (2016), 1–11
- [3] [www.dropsens.com](http://www.dropsens.com)
- [4] M. Vasjari, A. Merkoci, J. P. Hart, S. Alegret, *Mikrochimica Acta*, 150 (2005), 233–238
- [5] K. C. Honeychurch, D. M. Hawkins, J. P. Hart, D. C. Cowell, *Talanta*, 57 (2002), 565–574
- [6] S. Laschi, I. Palchetti, M. Mascini, *Sensors and Actuators B*, 114 (2006), 460–465
- [7] J. M. Zen, C. C. Yang, A. S. Kumar, *Analytica Chimica Acta*, 464 (2002), 229–235
- [8] J. Wang, B. Tian, *Analytical Chemistry*, 64 (1992), 1706–1709
- [9] D. Desmond, B. Lane, J. Alderman, M. Hill, D. W. M. Arrigan, J. D. Glennon, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 48 (1998), 409–414
- [10] I. Palchetti, A. Cagnini, M. Mascini, A. P. F. Turner, *Mikrochimica Acta*, 131 (1999), 65–73
- [11] R. O. Kadara, I. E. Tothill, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378 (2004), 770–775
- [12] J. Wang, B. Tian, *Analytical Chemistry*, 65 (1993), 1529–1532
- [13] P. Masawat, S. Liawruangrath, J. M. Slater, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 91 (2003), 52–59
- [14] J. M. Slater, J. W. Dilleen, *Electroanalysis*, 9 (1997), 1353–1359
- [15] M. Chikae, K. Idegami, K. Kerman, N. Nagatani, M. Ishikawa, Y. Takamura, E. Tamiya, *Electrochemistry Communications*, 8 (2006), 1375–1380
- [16] Y. Huang, L. Cui, Y. Xue, S. Zhang, N. Zhu, J. Liang, G. Li, *Materials Science and Engineering: C*, 77 (2017), 1–8