

# Nghiên cứu quá trình hấp phụ và giải hấp phụ của probe biến đổi thiol trên điện cực vàng bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn

- Cao Hữu Tiến
- Nguyễn Quang Thiện
- Hà Văn Linh
- Lê Văn Hiếu

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

( Bài nhận ngày 23 tháng 09 năm 2014, nhận đăng ngày 22 tháng 06 năm 2015)

## TÓM TẮT

Trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu các tính chất điện hóa của lớp đơn tự tập hợp (SAM) được tạo bởi sự hấp phụ và giải hấp phụ của các alkanethiol trên bề mặt điện cực sợi nano vàng (AuNW) bằng phương pháp CV. Kết quả phân tích cho thấy tính hiệu quả của quy trình giải hấp đạt hơn 90%. Việc áp một hiệu điện thế âm gây ra

**Từ khóa:** SAM, cảm biến sinh học, quét thế vòng tuần hoàn, hấp phụ, giải hấp phụ.

sự giải hấp của SAM, kết quả là các SAM bị tách rời khỏi điện cực. Mục đích của chúng tôi là nhằm tái sử dụng các điện cực AuNW sau khi chúng đã được chức năng hóa bởi SAM. Bên cạnh đó, kết quả của nghiên cứu này cũng giúp tránh cho SAM không bị giải hấp bởi sự điện hóa và nhờ vậy giúp bảo vệ mẫu hiệu quả hơn trong quá trình khảo sát.

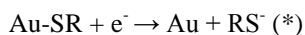
## MỞ ĐẦU

Các đơn lớp thiol trên các chất nền (substrates) khác nhau, đặc biệt trên vàng, tỏ ra ưu việt với những đặc tính tự tập hợp của chúng. Phân tử thiol được gắn lên bề mặt của chất nền thông qua liên kết hóa học giữa nguyên tử chất nền và nguyên tử thiol trong alkanethiol. Tương tác kỵ nước của các chuỗi alkyl với nhau chủ yếu là do tương tác van der Waals [1]. Tính chất này cho phép sự hấp phụ hóa học của các alkylthiol lên bề mặt của chất nền (kim loại, bán dẫn), tạo thành đơn lớp. Lớp đơn tạo thành này được gọi là lớp đơn tự tập hợp (SAM).

Những SAM của thiol đã được nghiên cứu từ những năm 1980 của thế kỉ 20 [2, 3] vì phạm vi ứng dụng rộng rãi cho nhiều bề mặt khác nhau. Hơn nữa, SAM có các tính chất vật lí và hóa học

rất tốt, chúng kháng được quá trình ăn mòn, có tác dụng như tác nhân cản quang trong quang khắc và có thể biến đổi với những nhóm chức năng khác nhau (thí dụ như  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CF}_3$ ). Tùy thuộc vào nhóm chức năng ở đầu của SAM mà có thể ứng dụng phù hợp cho các cảm biến hóa học và quang học. Hầu hết các nghiên cứu có liên quan đến lớp có thành phần là thiol béo (aliphatic thiol). Các tính chất điện hóa bị thay đổi đáng kể khi các phân tử thiol được hấp phụ hóa học lên bề mặt điện cực. Tính chất điện hóa của điện cực bị biến đổi bề mặt cũng phụ thuộc vào tính chất của bán phân tử hữu cơ [4, 5]. Chiều dài của chuỗi hydrocarbon có thể điều chỉnh tính chất vật lí và hóa học của các thiol SAM tạo ra trên bề mặt kim loại.

Quá trình hấp phụ/giải hấp phụ đã được nghiên cứu bằng nhiều phương pháp bao gồm các kỹ thuật điện hóa [6-15], biến đổi Fourier quang phổ hồng ngoại (Fourier transform infrared spectroscopy (FT - IR) [13, 15, 16], electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) [17 - 19] và kính hiển vi quét xuyên hầm tại chỗ (in situ scanning tunneling microscope (STM)) [20 - 23]. Một trong những kỹ thuật quan trọng nhất cho quá trình nghiên cứu hấp phụ và giải hấp phụ của SAM là phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV). Phương pháp này cung cấp thông tin về chất lượng của màng đơn lớp. Phương pháp CV đã được sử dụng để khảo sát tính chất điện môi của SAM trên bề mặt vàng. Có thể thấy rằng các alkylthiol với chuỗi alkyl dài hơn làm chuyển đổi peak khử sang thế âm hơn. Điều này phản ánh thông qua tương tác van der Waals mạnh mẽ giữa các chuỗi alkyl của phân tử thiol [6]. Quá trình giải hấp SAM được bắt đầu từ những sai hỏng trong đơn lớp thiol, chẳng hạn như khuyết các hàng và rìa của các lỗ trống nằm tách biệt. Các phân tử alkylthiol đã giải hấp kết tập lại trong dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [25]. Widrig và cs [6] đã mô tả sự giải hấp của các phân tử alkanethiol khỏi bề mặt vàng vào trong dung dịch có tính kiềm như quá trình khử một điện tử theo phản ứng sau:



Diện tích của peak, hình dạng peak cực âm cho việc khử giải hấp và peak thế cung cấp thông tin hữu ích của SAM, chẳng hạn như là số lượng hấp phụ, độ ổn định, năng lượng hấp phụ, sự định hướng, hình thái bề mặt [6-23]. Một nghiên cứu chi tiết của sự khử giải hấp và oxi hóa tái lắng đọng của các thiol SAM nhằm khẳng định rằng peak thế của sự khử giải hấp là tùy thuộc vào chiều dài của chuỗi hydrocarbon, nhóm chức năng ở đầu và các tính thể bề mặt của vàng [15].

Người ta tìm thấy rằng lớp hấp phụ của các phân tử hữu cơ được giải hấp khỏi bề mặt điện cực thông qua một quá trình tạo lỗ (poration process), hoặc tạo ra sai hỏng trong lớp hấp phụ khi điện thế trở nên âm hơn. Mục đích của bài báo này là để nghiên cứu quá trình hấp phụ/giải hấp phụ của SAM trên bề mặt vàng bằng phương pháp CV với bề mặt điện cực vàng được biến đổi bởi DNA probe và mercaptohexanol (MCH).

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Các chất hóa học được sử dụng là KCl (Merck), K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, Ethanol, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Phosphate Buffer Saline (PBS) (Sigma-Aldrich). Nước khử ion và tiết trùng (điện trở suất 18 MΩ.cm) đã được sử dụng trong suốt quá trình thí nghiệm. Cảm biến đã được chế tạo bằng cách sử dụng điện cực sợi nano vàng (AuNW) (dài: 1000 μm; rộng: 2 μm; cao: 60 nm) [8].

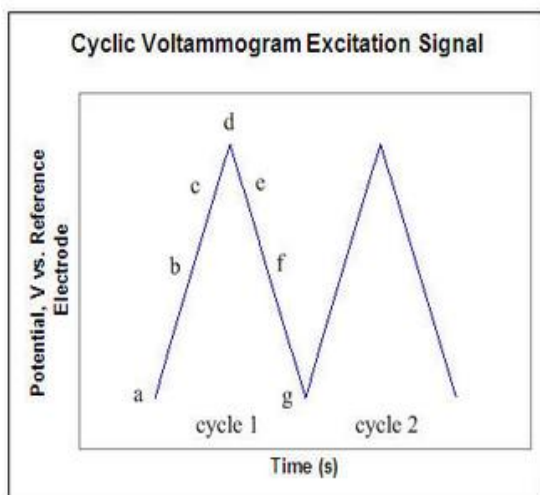
Trình tự của DNA probe: 5'-SH-C6-GAGGGTTGTGATGAATTCTCAGCCCTCTTCAAAACT TCTCCACAACCCTC-MB-3'

Mục tiêu là sản phẩm của phản ứng RT-PCR (với cặp mồi IF: CCAAGGAAAACCTGGTGCAG và IR: CTTGGATACCACAGA GAATGAATTTTT) [24] từ mRNA của Interleukin-8 mà không cần trải qua quá trình tinh sạch gì thêm (được cung cấp bởi Trung tâm Y sinh học phân tử, Đại học Y Dược TP HCM).

Trình tự của DNA mục tiêu:

5'...GAGGGTTGTGGAGAAGTTTTTGAA GAGGGCTGA GAATTCAT...3'

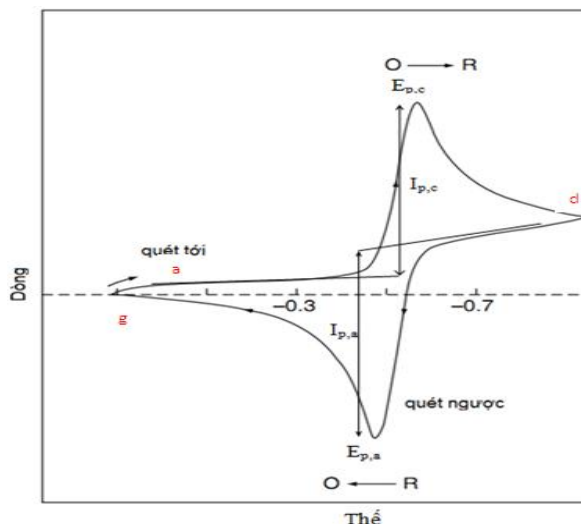
Quét thế vòng tuần hoàn là một kỹ thuật trong điện hóa, nó sẽ đo dòng điện được tạo ra trong bình đo điện hóa với một điện thế được áp vào và tuân theo định luật Nernst. CV được thực hiện bằng thế vòng của điện cực làm việc và đo dòng điện được tạo ra.



**Hình 1.** Biểu diễn quá trình khử xảy ra khi quét theo chiều âm từ (a) đến (d) và quá trình oxy hóa xảy ra khi quét theo chiều dương từ (d) đến (g). Quét thế vòng tuần hoàn thu được kết quả về dòng điện ở điện cực làm việc trong quá trình quét thế.

Khi quét theo hướng tới, điện thế sẽ quét theo chiều âm bắt đầu ở điện thế cao (a) và kết thúc ở điện thế thấp (d) và điện thế tại (d) gọi là thế chuyên, tại đây quá trình quét thế sẽ đảo ngược lại, quét từ (d) đến (g) và thế được quét theo chiều dương (Hình 1).

Quá trình khử xảy ra khi quét theo chiều âm từ (a) đến (d), điện cực sẽ nhận điện tử và trở thành chất khử, kết quả xuất hiện dòng catod, dòng catod tăng nhanh đến khi nồng độ chất oxy hóa trên bề mặt điện cực bằng không, lúc đó dòng catod sẽ đạt cực đại, tại đó nồng độ chất oxy hóa trên bề mặt điện cực bằng 0. Sau đó sẽ giảm dần do nồng độ chất oxy hóa ngay sát bề mặt điện cực bị triệt tiêu. Sau khi chất khử được tạo thành, quá trình quét thế sẽ đảo ngược lại (quét theo chiều dương). Mặc dù quét theo chiều dương nhưng dòng catod vẫn còn từ quá trình khử, khi điện cực trở thành chất oxy hóa mạnh thì dòng anod xuất hiện và tăng nhanh cho đến khi nồng độ của chất khử trên bề mặt điện cực bằng 0, lúc đó có được dòng anod cực đại. Sau đó sẽ giảm dần do chất khử trong dung dịch tại vùng



**Hình 2.** Đặc trưng CV của hệ oxy hóa khử thuận nghịch  $O + ne^- \rightleftharpoons R$ .

tiếp giáp bề mặt điện cực triệt tiêu dần bởi phản ứng oxy hóa. Chu kỳ quét đầu tiên kết thúc khi điện thế quay về giá trị ban đầu.

Trong hệ oxy hóa khử thuận nghịch, đỉnh dòng  $I_{p,c}$  và  $I_{p,a}$  sẽ ngang bằng nhau. Tuy nhiên, khi tốc độ quét tăng thì đỉnh dòng  $I_{p,c}$  và  $I_{p,a}$  sẽ không bằng nhau nữa, với một tốc độ đủ lớn thì hệ sẽ trở nên bất thuận nghịch. Các peak cao trong giản đồ tăng tuyến tính với tốc độ quét và độ dốc tỉ lệ với hệ số khuếch tán (Hình 2). Một sự thay đổi về nồng độ hay chất điện giải cũng có thể làm ảnh hưởng đến kết quả của các thí nghiệm. Các thông số cần quan tâm khi thực hiện phép đo CV: tốc độ quét thế, nhiệt độ thí nghiệm, nồng độ của các chất hay là số lượng ion của chất điện giải.

Một hạn chế của CV là nó sẽ tạo ra điện dung lớn ở dòng nền. Đỉnh dòng Faradiac phụ thuộc vào sự trao đổi điện tích và tốc độ của các chất oxy hóa khử khuếch tán, nồng độ của các chất oxy tại bề mặt sẽ giảm khi điện thế càng âm và bề mặt điện cực bị nhiễm bẩn cũng ảnh hưởng đến hệ thống đo.

Phép đo CV đã được tiến hành bằng cách sử dụng một thiết bị đo điện hóa AUTOLAB PGSTAT12/30/302 (Netherlands). Tất cả các phép đo đều được thực hiện trong hệ ba điện cực với Ag/AgCl/3M KCl làm điện cực so sánh, sợi platinum làm điện cực đối và điện cực sợi nano vàng (AuNW) như là một điện cực làm việc.

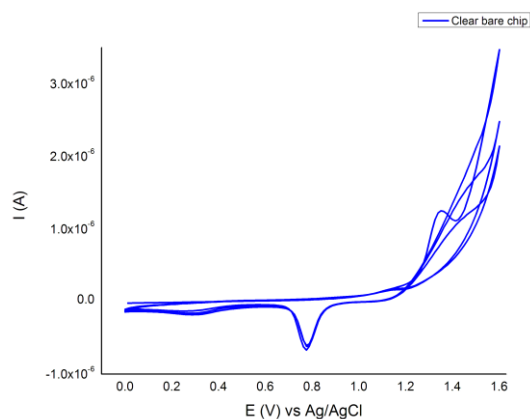
Trước khi tiến hành ủ với probe (quá trình hấp phụ) các điện cực phải trải qua quá trình xử lý làm sạch ban đầu bằng cách quét thế CV trong  $H_2SO_4$  0,005 M (thế áp dụng từ 0 V đến 1,6 V). Vùng hoạt động điện hóa được ước tính từ peak oxi hóa khử [25]. Từ dung dịch probe (100  $\mu$ M) đã được khử lần đầu tiên trong TCEP 10 mM; dung dịch này được giữ ở 4 °C khoảng 2 giờ để khử các liên kết disulfide giữa các DNA probe. Dung dịch trên được pha loãng với PBS 10 mM (pH 7.4) (PBS được sử dụng trong tất cả các thí nghiệm trừ khi có ghi chú khác). Các điện cực sau khi làm sạch được ngâm trong dung dịch probe đã qua xử lý có nồng độ thích hợp trong 36 giờ. Sau quá trình ủ và hình thành lớp đơn tự tập hợp (SAM), tiến hành loại bỏ bất kỳ DNA probe nào không được hấp phụ tốt trên bề mặt điện cực bằng cách rửa với nước cất khử ion trong khoảng 30 s ở nhiệt độ phòng. Tại thời điểm này, DNA probe sẽ gắn với bề mặt điện cực thông qua sự hình thành SAM bởi liên kết giữa thiol với vàng. Nồng độ probe được sử dụng trong bước này là 500 nM. Điện cực sau khi sửa đổi được làm khô

bằng khí nitrogen và ngay lập tức chuyển vào dung dịch MCH 2 mM ở khoảng 2 giờ tại nhiệt độ phòng, tránh ánh sáng [26]. Rửa sạch MCH hấp phụ vật lý trên bề mặt điện cực bằng nước khử ion trong 1 phút ở nhiệt độ phòng. Nhẹ nhàng lau khô các vết nước quanh điện cực (không sử dụng nitrogen). Chuyển điện cực trực tiếp vào PBS để bảo quản.

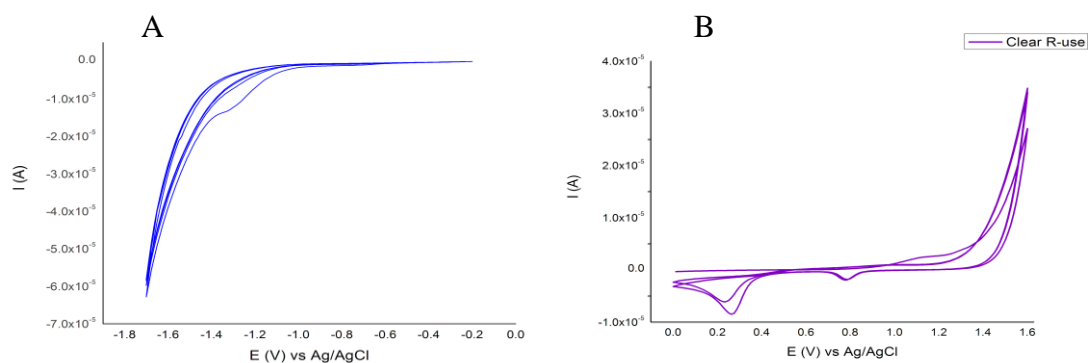
Để kiểm tra hiệu quả hấp phụ và giải hấp phụ chúng tôi tiến hành quét CV trong dung môi  $K_3Fe(CN)_6$  0,5 M/ PBS 0,1 M, thế quét từ -0,2 V đến 0,6 V. Phương pháp giải hấp được tiến hành bằng phép đo CV trong PBS 0,1 M, thế quét từ -0,2 V đến -1,7 V [27]. Tất cả các thí nghiệm đã được tiến hành ở điều kiện áp suất và nhiệt độ phòng.

### KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hiệu quả làm sạch điện cực được thấy rõ khi các chu kỳ quét thế sau gần như lặp lại chu kỳ quét trước đó (Hình 3), cường độ dòng peak khử của Au tại 0,8 V khi quét thế trong dung dịch  $H_2SO_4$  của là -0,67  $\mu$ A. Sau khi giải hấp (Hình 4B), cường độ dòng peak khử này là -2  $\mu$ A. Điều này giúp nhận thấy SAM trên bề mặt điện cực vẫn chưa được giải hấp hoàn toàn. Để cải thiện hiệu quả giải hấp, chúng tôi tiến hành lặp lại thêm vài chu kỳ quét thế CV trong PBS. Bên cạnh đó việc thay mới dung môi cũng là một yếu tố khá quan trọng nhằm tránh hiện tượng tái hấp phụ SAM.



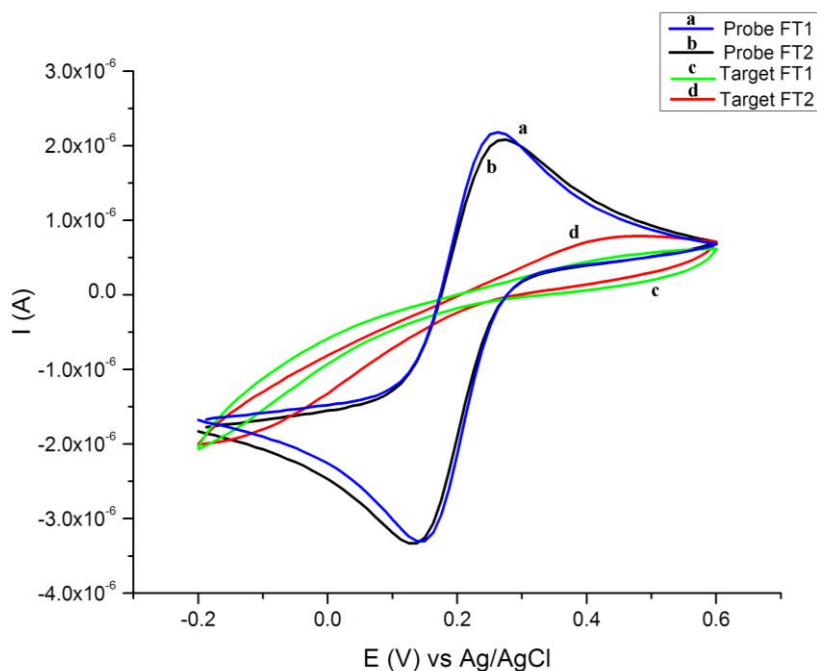
**Hình 3.** Kết quả làm sạch điện cực trần bằng CV trong 0,005 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Hình 4.** (A) Đường quét thế giải hấp SAM bằng phương pháp CV trong PBS với thế áp dụng là từ -0,2 V đến -1,7 V. (B) Kết quả làm sạch điện cực trong 0,005 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sau khi giải hấp.

Tại thế -1,3 V chúng ta nhận thấy peak khử giảm đi rõ rệt sau vòng quét đầu tiên, ở giá trị thế này các probe sẽ được giải hấp khỏi bề mặt điện cực. Tại thời điểm này phân tử lưu huỳnh nhận một điện tử từ điện cực vàng và do đó liên kết

Au-S sẽ bị phá vỡ (\*). Quá trình này bắt đầu diễn ra tại những vị trí có mật độ probe thấp, những khuyết hổng ở bề mặt điện cực. Thời gian diễn ra nhanh hay chậm là tùy thuộc vào độ đồng nhất về cấu trúc, mức độ khuyết hổng bề mặt, v.v.



**Hình 5.** Hiệu quả giải hấp lớp màng SAM. (A), (B) cường độ dòng khi gắn probe lần 1 và lần 2; (C), (D) cường độ dòng khi lại với mục tiêu lần 1 và lần 2.

Hiệu quả gắn probe sau khi tái sử dụng điện cực (B) đạt được 95,2 % ứng với cường độ dòng đạt  $2,08 \mu\text{A}$  so với cường độ dòng gắn probe lần đầu tiên (a) ( $2,12 \mu\text{A}$ ). Qua đường (C) và (D) ta thấy hiệu suất lại hóa lần 2 giảm còn khoảng 82,8 % so với lần 1 (Hình 5). Với những kết quả ban đầu chúng tôi nhận thấy quá trình hấp phụ và giải hấp phụ tuân theo cơ chế thuận nghịch như trong phương trình (\*).

#### KẾT LUẬN

Qua nghiên cứu này cho thấy một cơ sở cho việc tái sử dụng/ cấu trúc lại bề mặt cảm biến

sinh học bằng cách sử dụng quá trình khử giải hấp bằng điện hóa để loại bỏ các phân tử SAM gắn kết với bề mặt điện cực. Bằng việc sử dụng phương pháp điện hóa quét thế vòng tuần hoàn (CV) chúng tôi có thể khảo sát được quá trình hấp phụ và giải hấp phụ của SAM trên điện cực AuNW. Bên cạnh đó phương pháp này cũng có thể áp dụng cho những loại cảm biến có sử dụng liên kết Au-S để cố định các thụ thể sinh học.

# Study on the adsorption and desorption process of thiol-modified probe on gold electrodes using cyclic voltammetric method

- Cao Huu Tien
- Nguyen Quang Thien
- Ha Van Linh
- Le Van Hieu

University of Science, VNU-HCM

## ABSTRACT

*In this paper, we study the electrochemical properties of self-assembling monolayers (SAM) created by the adsorption and desorption of the alkanethiol at the gold nanowires (AuNW) electrode surface by using the CV method. The analysis results show that the effectiveness of the desorption process reached over 90 %. The adoption of a*

**Key words:** SAM, biosensor, CV, adsorption, desorption.

*negative voltage caused SAM desorption which resulted in the separation of SAM from the electrode. Our purpose is to reuse gold electrodes after they have been functionalized by SAM. Besides, results of this study also help to eliminate the electrochemical methods that make SAM eluted and therefore protect samples more effectively in the survey process.*

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. C.A. Canaria, J. So, J.R. Maloney, C.J. Yu, J.O. Smith, M.L. Roukes, R. Lansford, Formation and removal of alkylthiolate self-assembled monolayers on gold in aqueous solutions, *Lab on a Chip*, 6, 2, 289-295 (2006).
- [2]. Y. Sato, B.L. Frey, R.M. Corn, K. Uosaki, Polarization modulation fourier transform infrared studies of the effects of self-assembly time on the order and orientation of 11-Ferrocenyl-1-undecanethiol Monolayers on Gold, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 67(1), 21-25 (1994).
- [3]. F. Bensebaa, R. Voicu, L. Huron, T.H. Ellis, E. Kruus, Kinetics of formation of long-chain n-alkanethiolate monolayers on polycrystalline gold, *Langmuir*, 13(20), 5335-5340 (1997).
- [4]. K. Shimazu, I. Yagi, Y. Sato, K. Uosaki, In situ and dynamic monitoring of the self-assembling and redox processes of a ferrocenylundecanethiol monolayer by electrochemical quartz crystal microbalance, *Langmuir*, 8, 5, 1385-1387 (1992).
- [5]. D.S. Karpovich, G.J. Blanchard, Direct measurement of the adsorption kinetics of alkanethiolate self-assembled monolayers on a microcrystalline gold surface, *Langmuir*, 10, 9, 3315-3322 (1994).
- [6]. C.A. Widrig, C. Chung, M.D. Porter, The electrochemical desorption of n-alkanethiol monolayers from polycrystalline Au and Ag

- electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 310, 1, 335-359 (1994).
- [7]. M.M. Walczak, D.D. Popenoe, R.S. Deinhammer, B.D. Lamp, C. Chung, M.D. Porter, Reductive desorption of alkanethiolate monolayers at gold: a measure of surface coverage, *Langmuir*, 7, 11, 2687-2693 (1991).
- [8]. M.M. Walczak, C.A. Alves, B.D. Lamp, M.D. Porter, Electrochemical and X-ray photoelectron spectroscopic evidence for differences in the binding sites of alkanethiolate monolayers chemisorbed at gold, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 396, 1, 103-114 (1995).
- [9]. C.J. Zhong, J. Zak, M.D. Porter, Voltammetric reductive desorption characteristics of alkanethiolate monolayers at single crystal Au (111) and (110) electrode surfaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 421, 1, 9-13 (1997).
- [10]. C.J. Zhong, N.T. Woods, G.B. Dawson, M.D. Porter, Formation of thiol-based monolayers on gold: implications from open circuit potential measurements, *Electrochemistry Communications*, 1, 1, 17-21 (1999).
- [11]. D.F. Yang, C.P. Wilde, M. Morin, Electrochemical desorption and adsorption of nonylmercaptan at gold single crystal electrode surfaces, *Langmuir*, 12, 26, 6570-6577 (1996).
- [12]. D.F. Yang, C.P. Wilde, M. Morin, Studies of the electrochemical removal and efficient re-formation of a monolayer of hexadecanethiol self-assembled at an Au (111) single crystal in aqueous solutions, *Langmuir*, 13, 2, 243-249 (1997).
- [13]. D.F. Yang, H. Al-Maznai, M. Morin, Vibrational study of the fast reductive and the slow oxidative desorptions of a nonanethiol self-assembled monolayer from a Au (111) single crystal electrode, *The Journal of Physical Chemistry B*, 101, 7, 1158-1166 (1997).
- [14]. D.F. Yang, M. Morin, Chronoamperometric study of the reductive desorption of alkanethiol self-assembled monolayers, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 441, 1, 173-181 (1998).
- [15]. M. Byloos, H. Al-Maznai, M. Morin, Formation of a self-assembled monolayer via the electrospreading of physisorbed micelles of thiolates, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103, 31, 6554-6561 (1999).
- [16]. M. Byloos, H. Al-Maznai, M. Morin, Phase transitions of alkanethiol self-assembled monolayers at an electrified gold surface, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105, 25, 5900-5905 (2001).
- [17]. T.W. Schneider, D.A. Buttry, Electrochemical quartz crystal microbalance studies of adsorption and desorption of self-assembled monolayers of alkyl thiols on gold, *Journal of the American Chemical Society*, 115, 26, 12391-12397 (1993).
- [18]. T. Kawaguchi, H. Yasuda, K. Shimazu, M.D. Porter, Electrochemical quartz crystal microbalance investigation of the reductive desorption of self-assembled monolayers of alkanethiols and mercaptoalkanoic acids on Au, *Langmuir*, 16, 25, 9830-9840 (2000).
- [19]. D. Qu, M. Morin, An EQCM study of the oxidative deposition of alkylthiolates on gold, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 517, 1, 45-53 (2001).
- [20]. D. Hobar, K. Miyake, S.I. Imabayashi, K. Niki, T. Kakiuchi, In-situ scanning tunneling microscopy imaging of the reductive desorption process of alkanethiols on Au (111), *Langmuir*, 14, 13, 3590-3596 (1998).



- [21]. T. Kakiuchi, H. Usui, D. Hobara, M. Yamamoto, Voltammetric properties of the reductive desorption of alkanethiol self-assembled monolayers from a metal surface, *Langmuir*, 18, 13, 5231-5238 (2002).
- [22]. C. Vericat, G. Andreasen, M.E. Vela, H. Martin, R.C. Salvarezza, Following transformation in self-assembled alkanethiol monolayers on Au (111) by in situ scanning tunneling microscopy, *The Journal of Chemical Physics*, 115, 14, 6672-6678 (2001).
- [23]. T. Sumi, H. Wano, K. Uosaki, Electrochemical oxidative adsorption and reductive desorption of a self-assembled monolayer of decanethiol on the Au (111) surface in KOH ethanol solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 550, 321-325 (2003).
- [24]. F. Wei, J. Wang, W. Liao, B.G. Zimmermann, D.T. Wong, C.M. Ho, Electrochemical detection of low-copy number salivary RNA based on specific signal amplification with a hairpin probe, *Nucleic Acids Research*, 36, 11, e65-e65 (2008).
- [25]. H.O. Finklea, D.A. Snider, J. Fedyk, Passivation of pinholes in octadecanethiol monolayers on gold electrodes by electrochemical polymerization of phenol, *Langmuir*, 6, 2, 371-376 (1990).
- [26]. D. Kang, X. Zuo, R. Yang, F. Xia, K.W. Plaxco, R.J. White, Comparing the properties of electrochemical-based DNA sensors employing different redox tags, *Analytical Chemistry*, 81, 21, 9109-9113 (2009).
- [27]. Z. Nováková, R. Oriňáková, A. Oriňák, P. Hvizdoš, A.S. Fedorková, Elimination Voltammetry as a New method for studying the SAM formation, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9, 3846-3863 (2014).