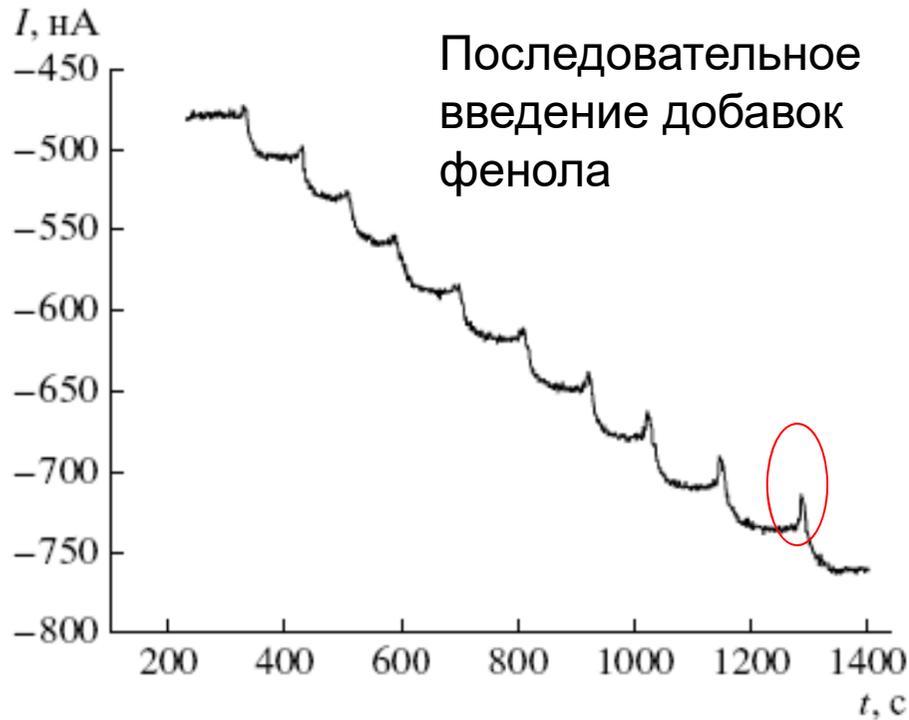


9. Электрохимическая сенсорика (амперометрические устройства)

- принципы получения сенсорных откликов в условиях кинетических и диффузионных ограничений скорости электродного процесса
- редокс-медиаторы
- возможности исследования диффузионно контролируемых реакций на неподвижных электродах
- вольтамперометрические исследования сенсорных систем
- примеры электродных материалов для сенсоров

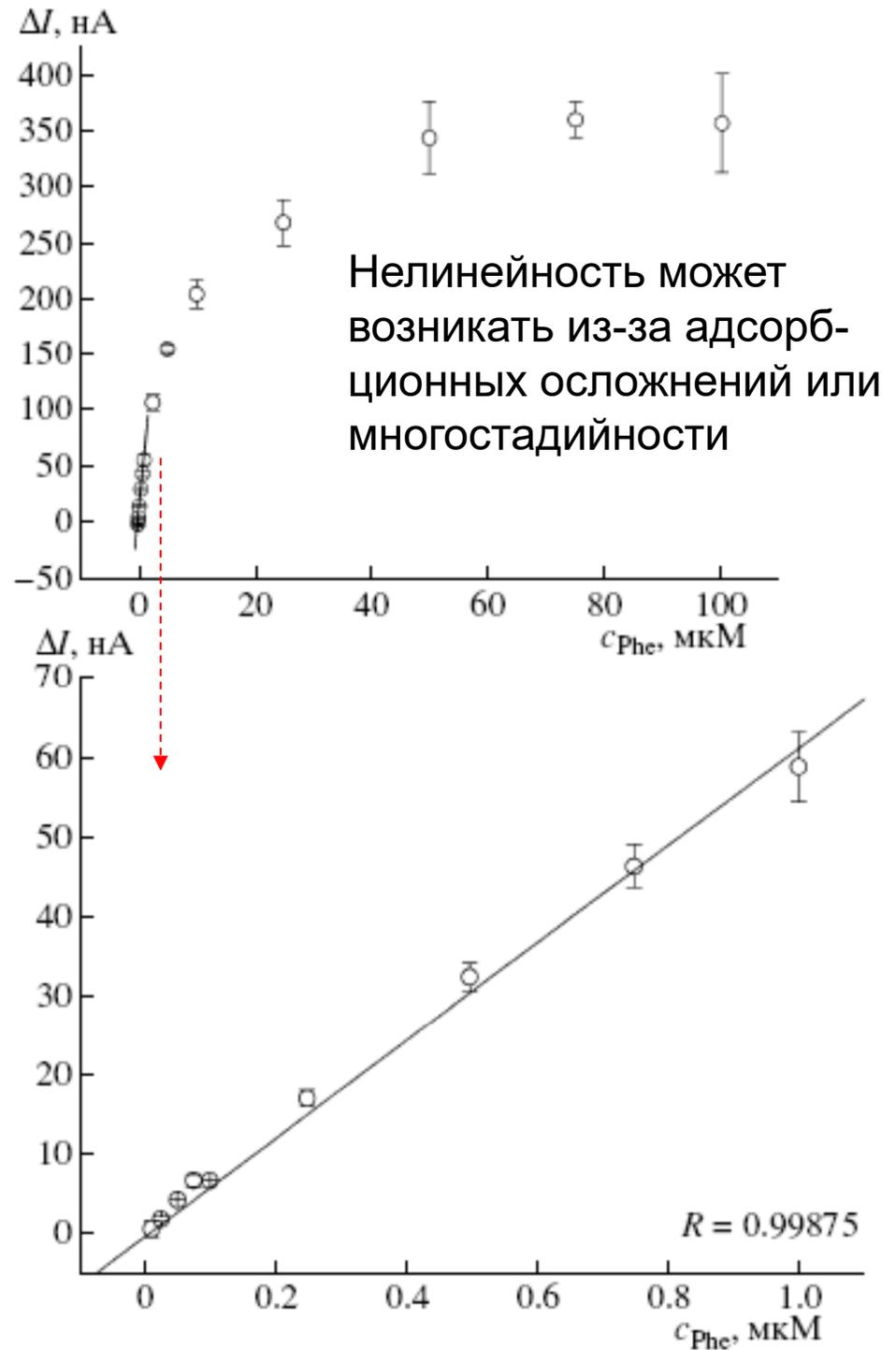
<http://www.elch.chem.msu.ru/rus/wp/index.php/kinetics/>

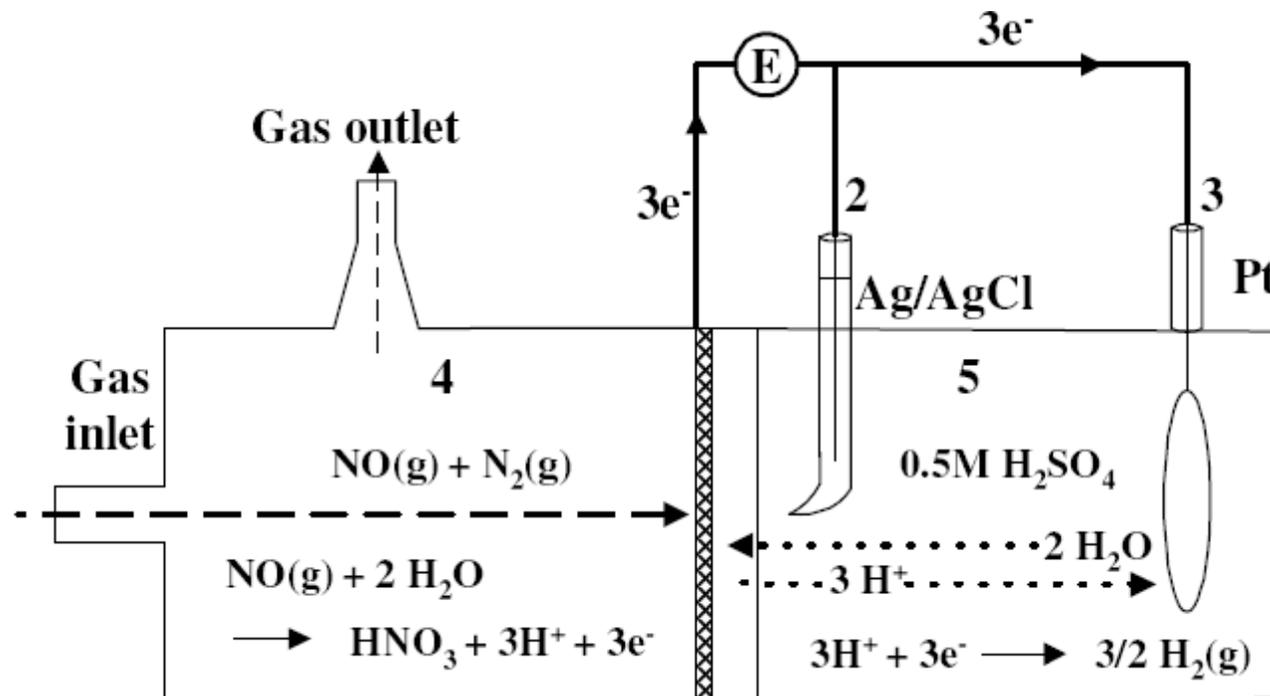
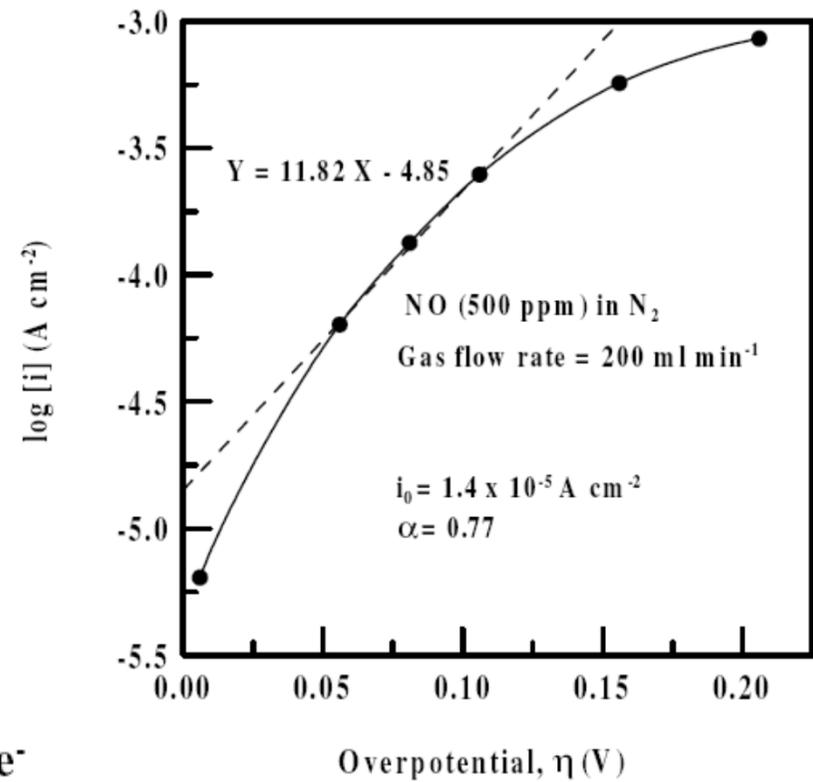
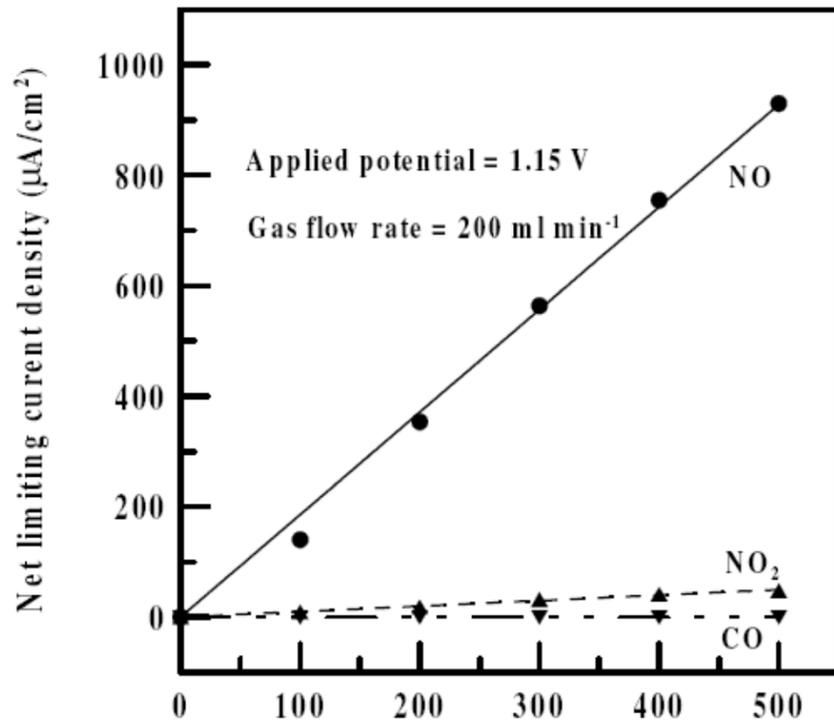
(Хроно)Амперометрия



Линейность калибровки возможна

- при кинетическом контроле для реакции первого порядка
- при диффузионном контроле в условиях неизменной конвекции





**Предельный ток
на платине при
постоянном
потоке газа**

Sensors **2003**,
3, 290–303

Биосенсоры

Первое поколение

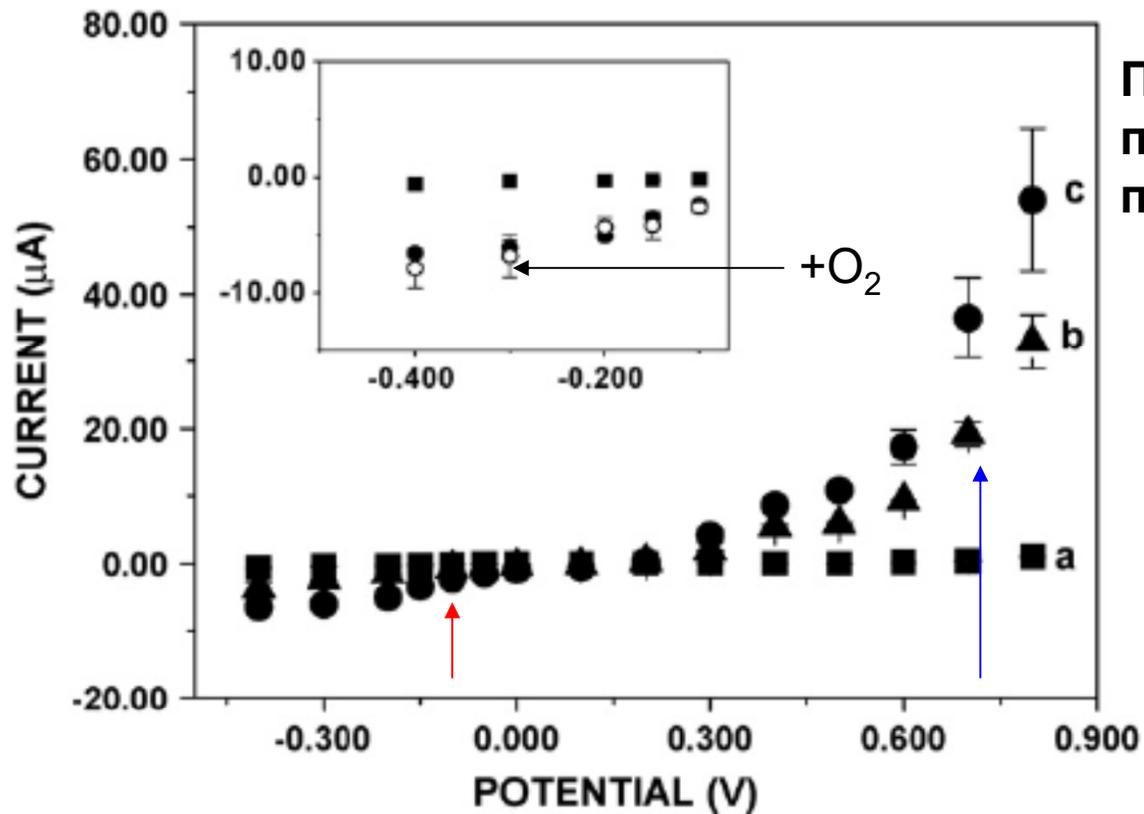


Второе поколение – **медиаторный катализ**



Третье поколение?

Прямой перенос электрона с фермента на электрод



Проблема биосенсоров
первого поколения – высокие
потенциалы

Оксидные электродные
материалы

Sensitivity to H₂O₂ (μA mol⁻¹ L)

CPE

CPE + La_{0.325}Pr_{0.30}
Ca_{0.375}MnO₃ (LPCM),
1400 °C, 16 h

1.18 ± 0.04

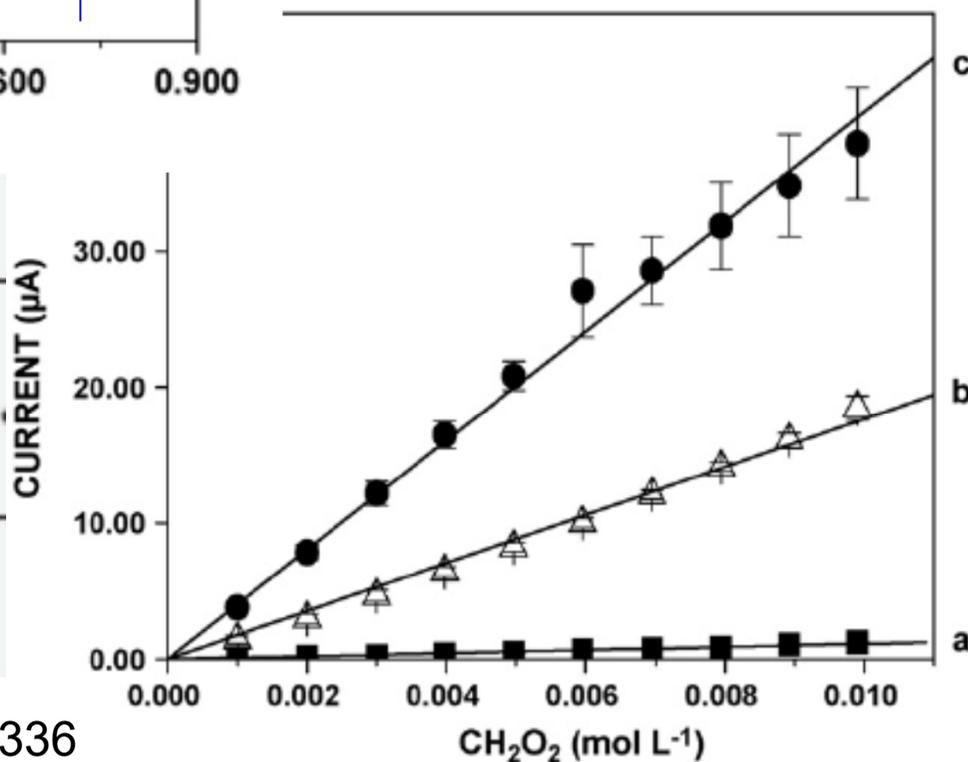
3.92 ± 0.5

-0.1 B

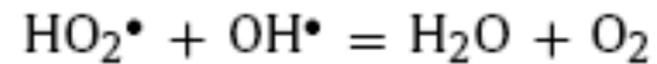
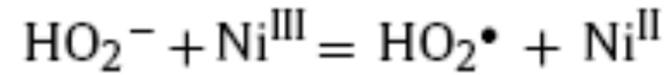
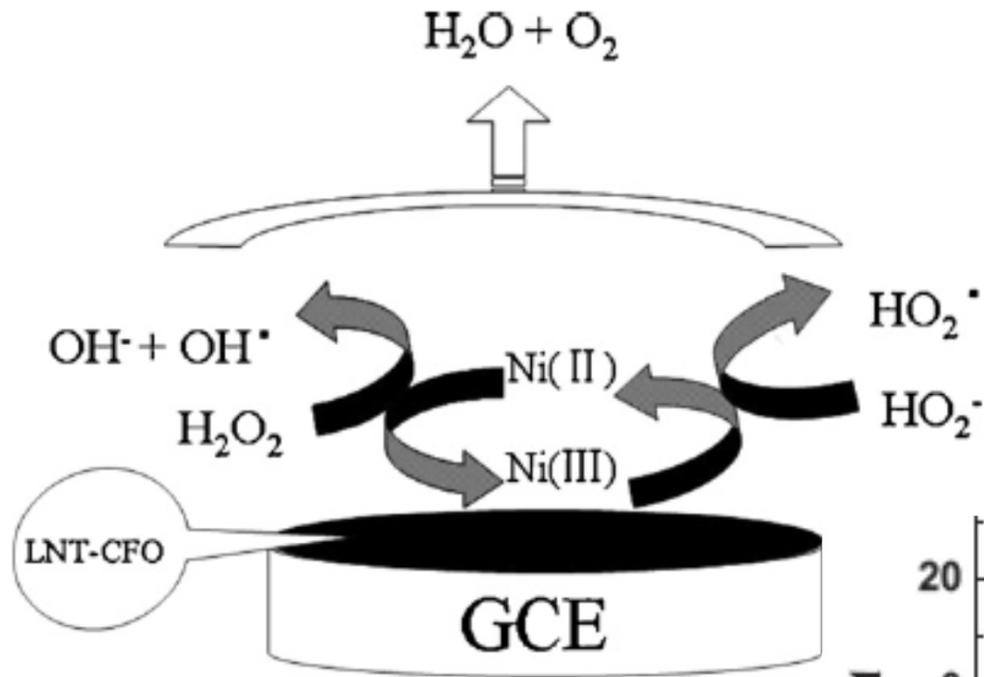
113 ± 4

167 ± 5

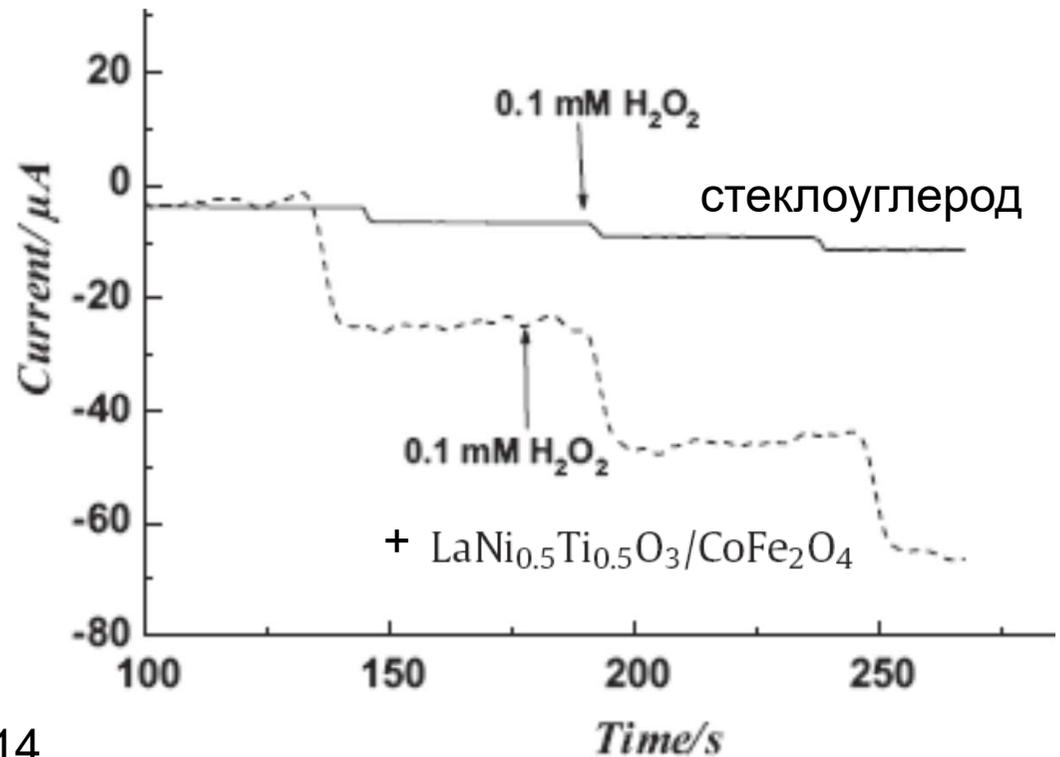
+0.7 B



Оксидные электродные материалы: медиаторный катализ

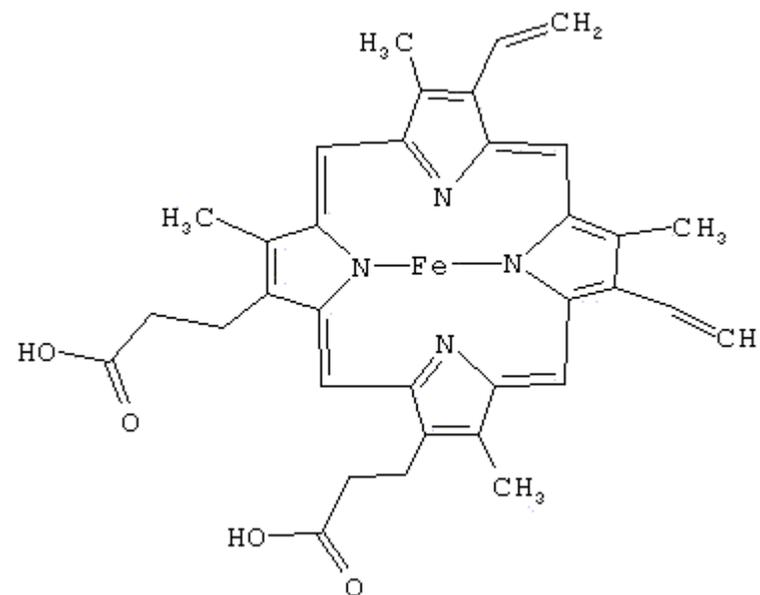
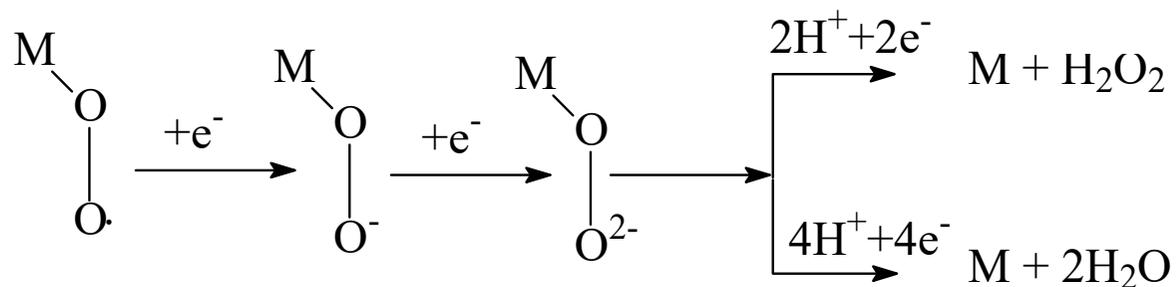
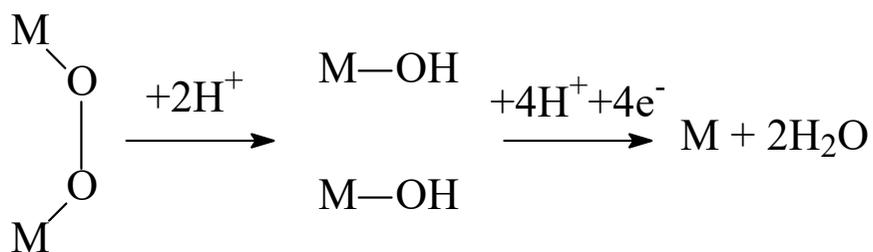
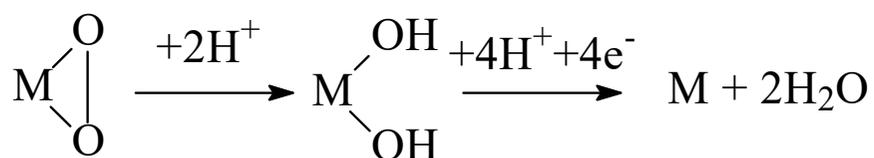


Предел обнаружения
0.023 мкМ

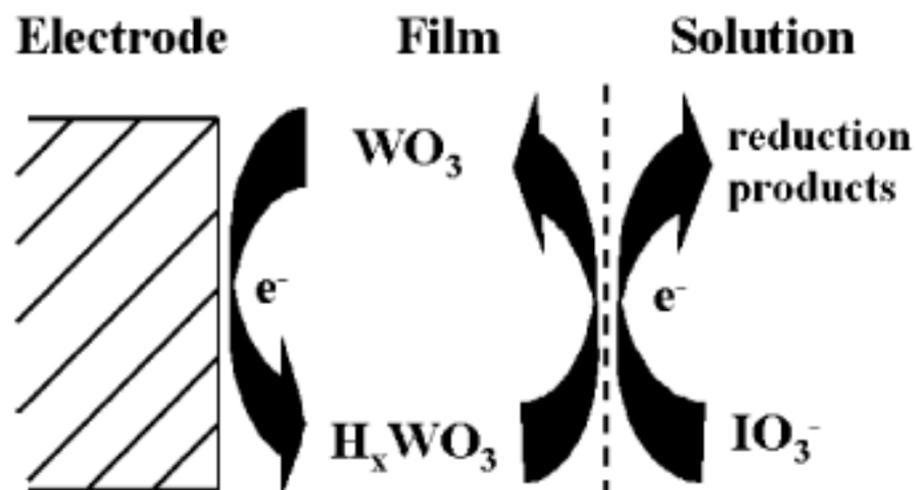


Медиаторный катализ

восстановление кислорода и перекиси - комплексы и оксиды переходных металлов



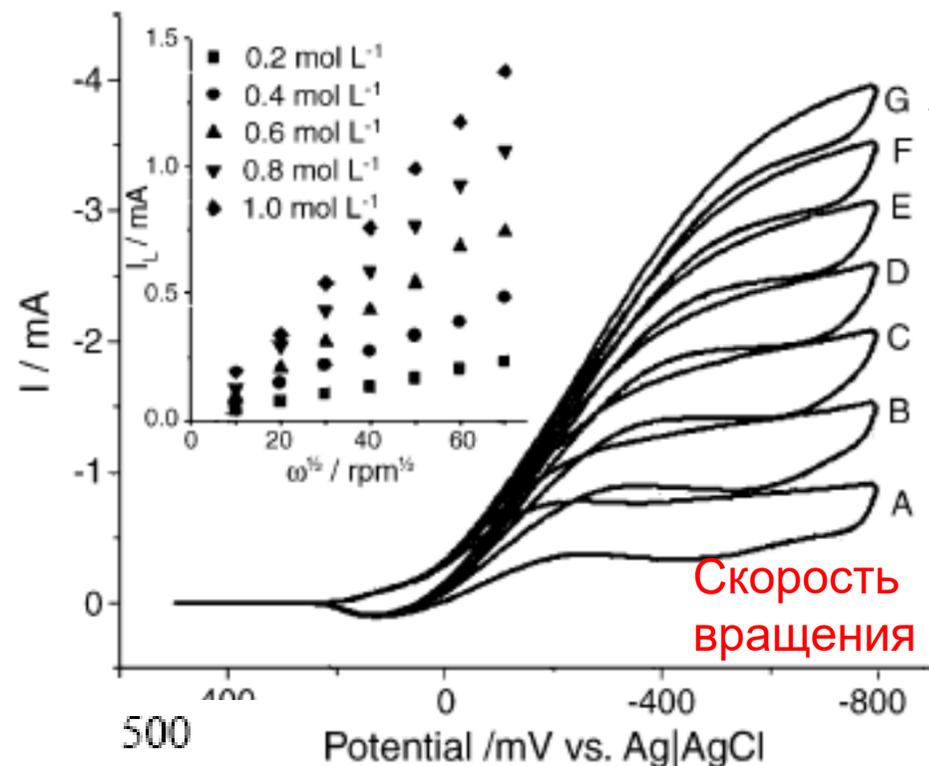
Медиаторный катализ – редокс-активные пленки на электродах



Пределы обнаружения (мкг/л)

- Ion chromatography [27]
- Ion chromatography [28]
- IC-ICP-MS [29]
- Spectrophotometry [30]
- Spectrophotometry [31]
- Capillary electrophoresis [32]
- Capillary electrophoresis [33]
- Amperometry [9]
- Amperometry^a

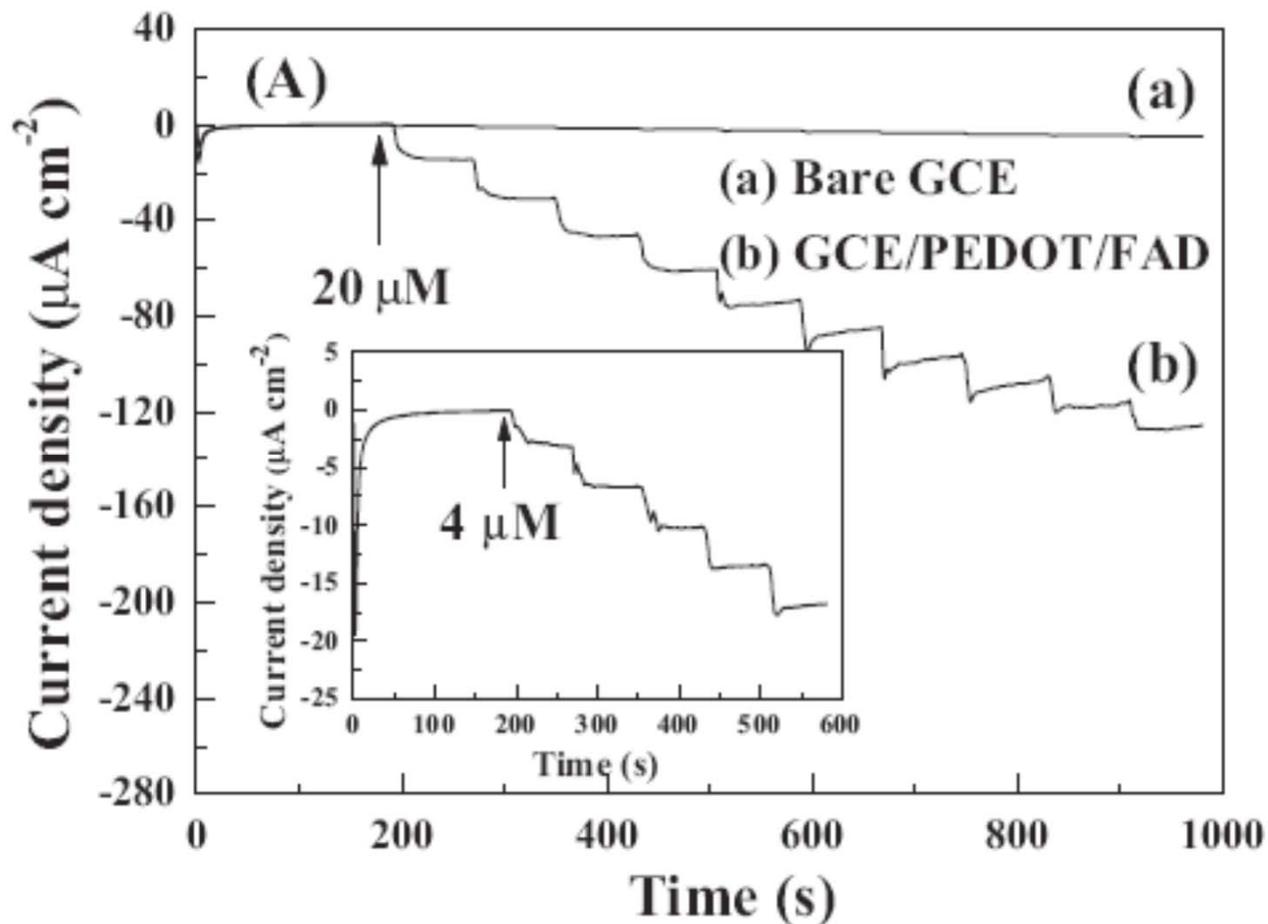
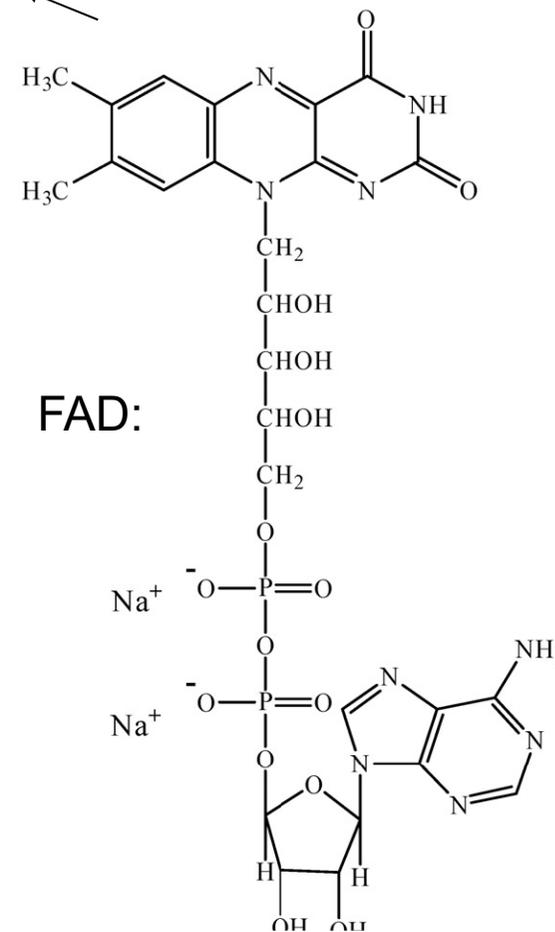
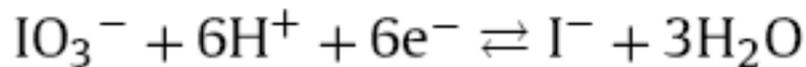
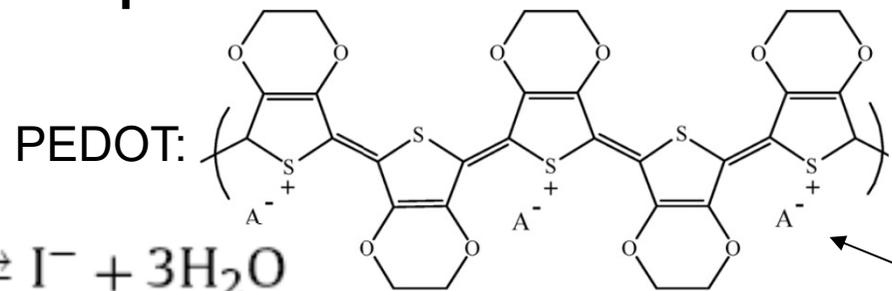
Вращающийся дисковый электрод



Скорость вращения

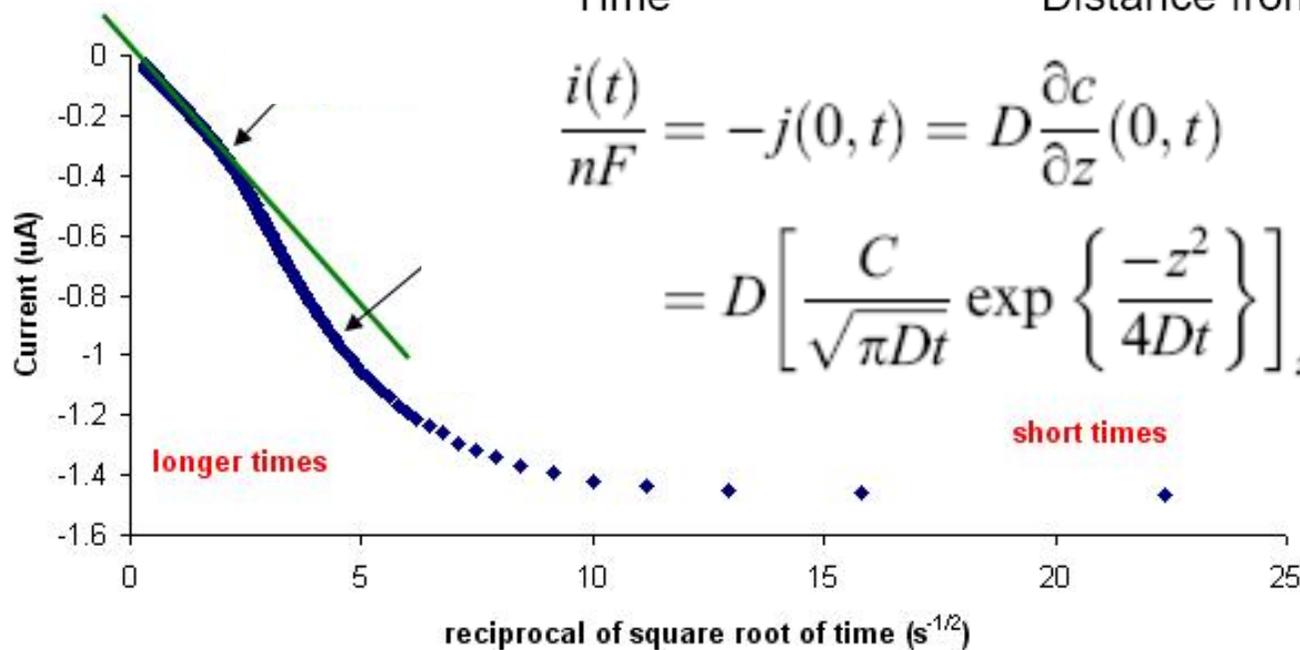
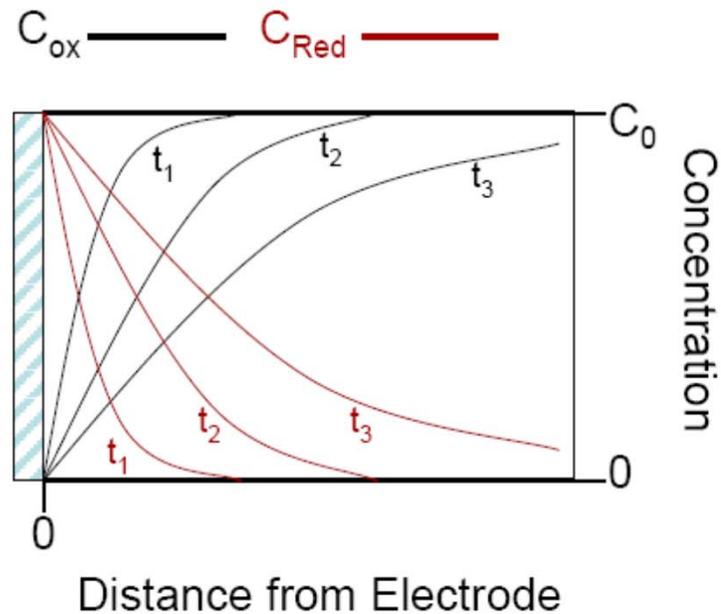
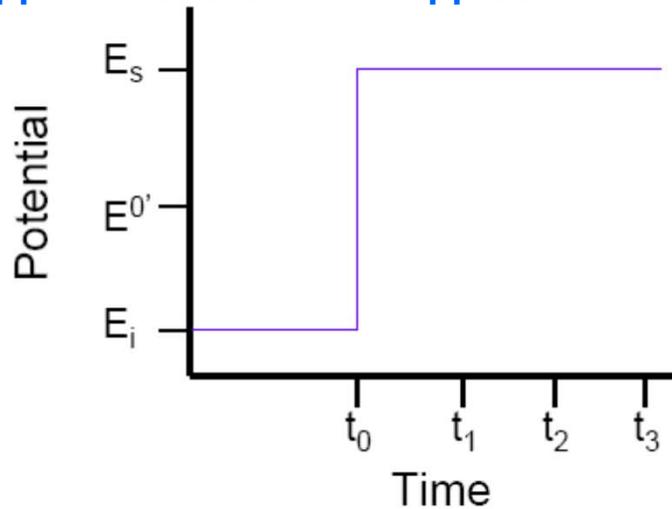
- 500
- 86
- 0.045
- 8
- 50
- 5
- 10
- 1050
- 210

Медиаторный катализ – иммобилизация медиатора в проводящем полимере



Уравнение Коттрелла (F.G.Cottrell, 1903): задача о нестационарной диффузии к бесконечной плоскости

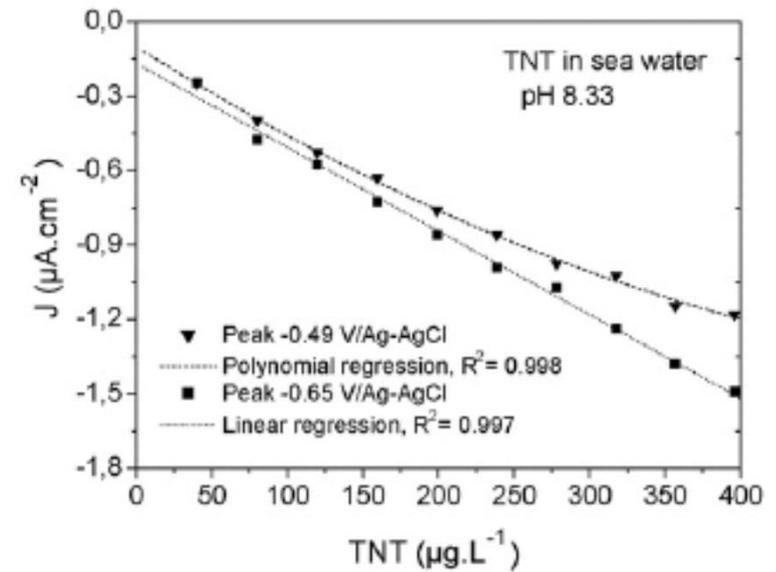
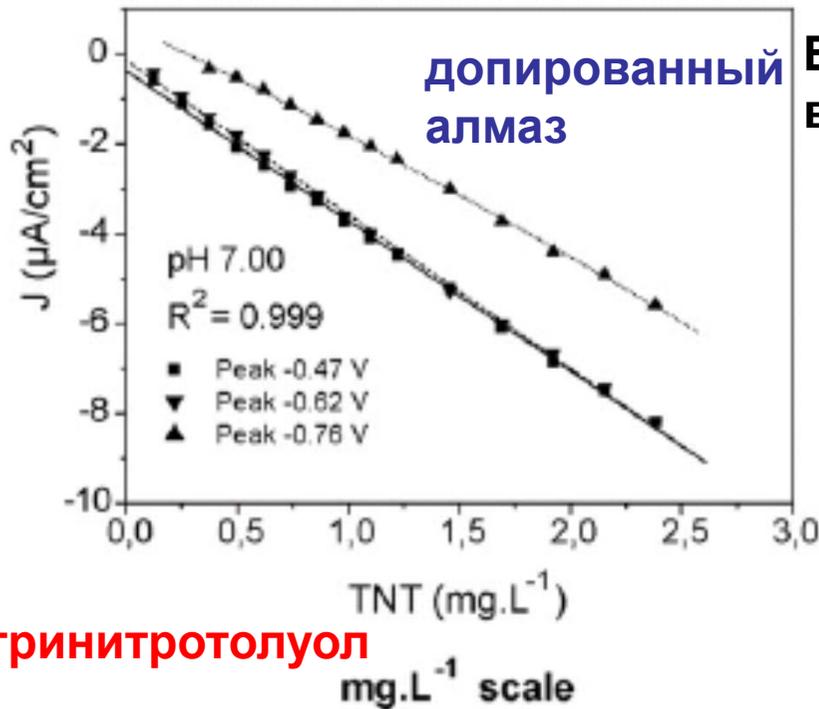
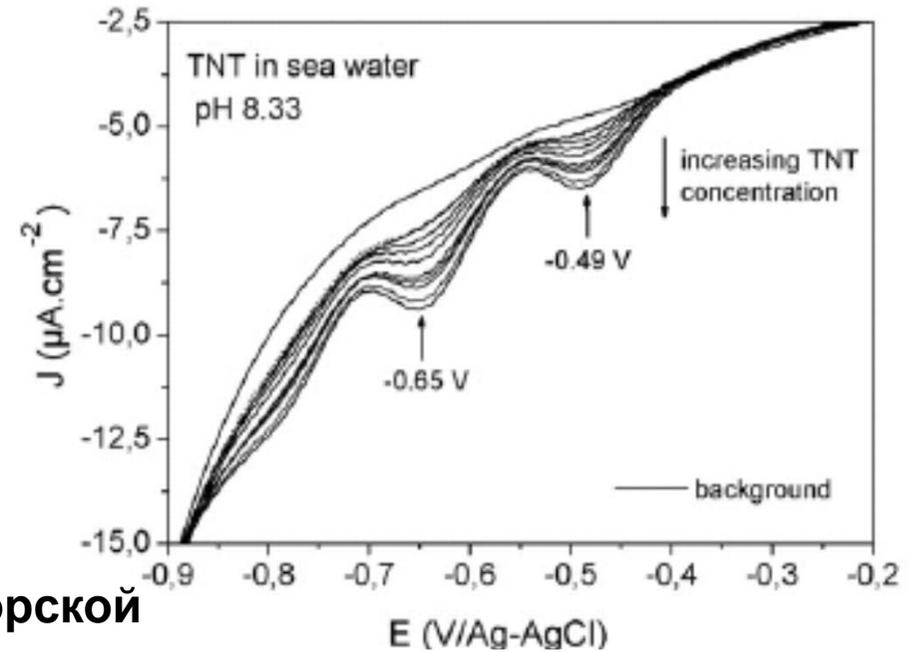
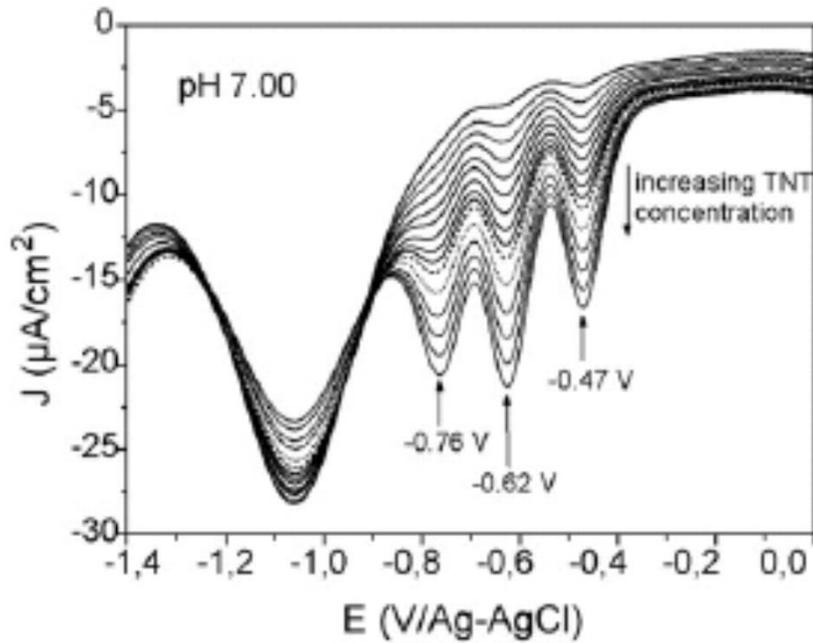
Диффузионный слой внутри неподвижного слоя жидкости



$$\frac{i(t)}{nF} = -j(0, t) = D \frac{\partial c}{\partial z}(0, t)$$

$$= D \left[\frac{C}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \left\{ \frac{-z^2}{4Dt} \right\} \right]_{z=0} = C \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

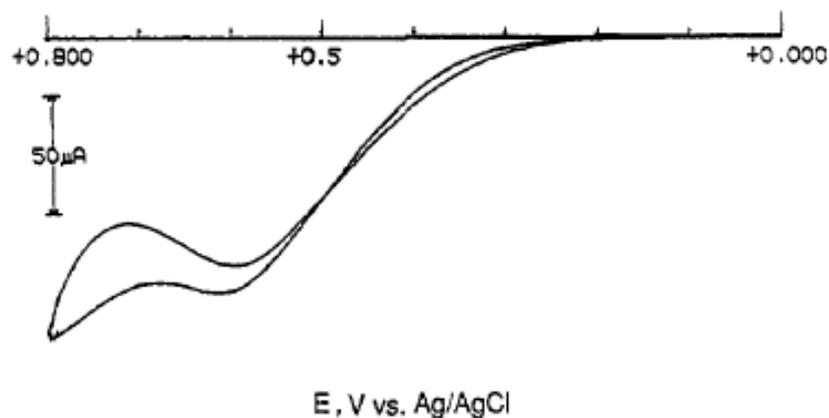
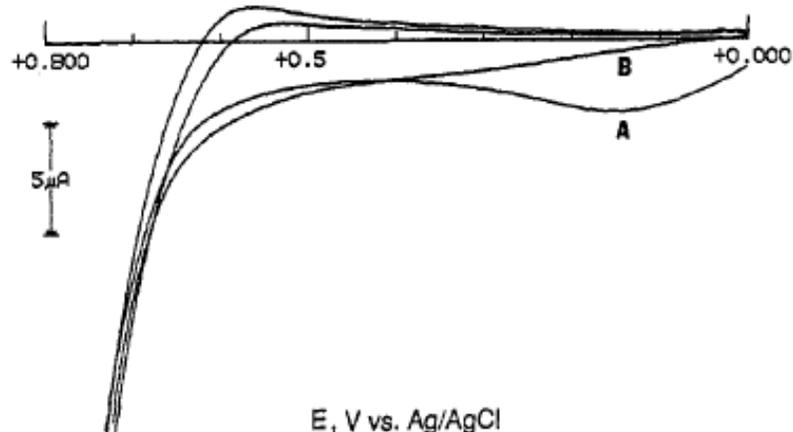
Сенсорные отклики – примеры



тринитротолуол

Сенсорные отклики – примеры

Определение глюкозы на пастовом электроде из CuO



Определение Fe(II) на пастовом электроде из алмаза (!)

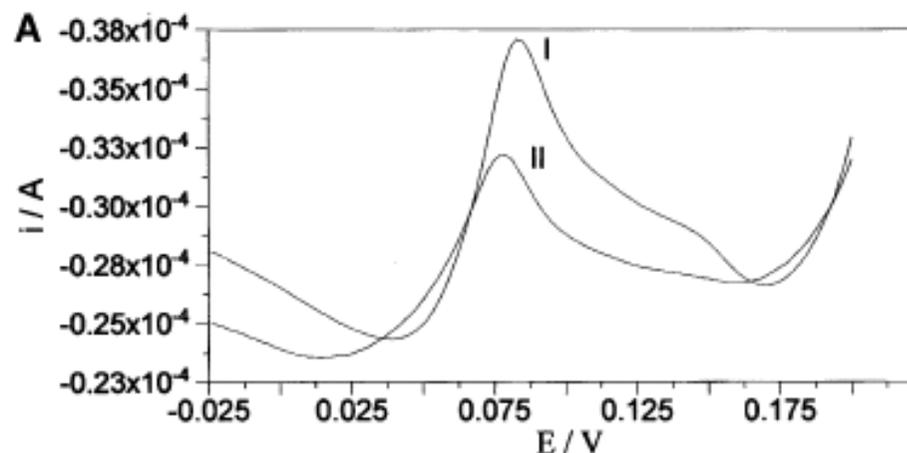
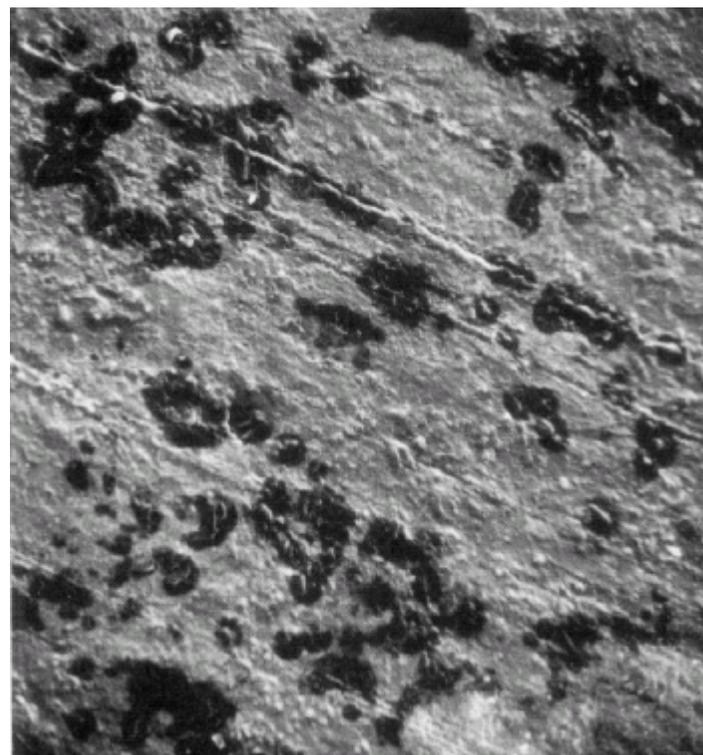
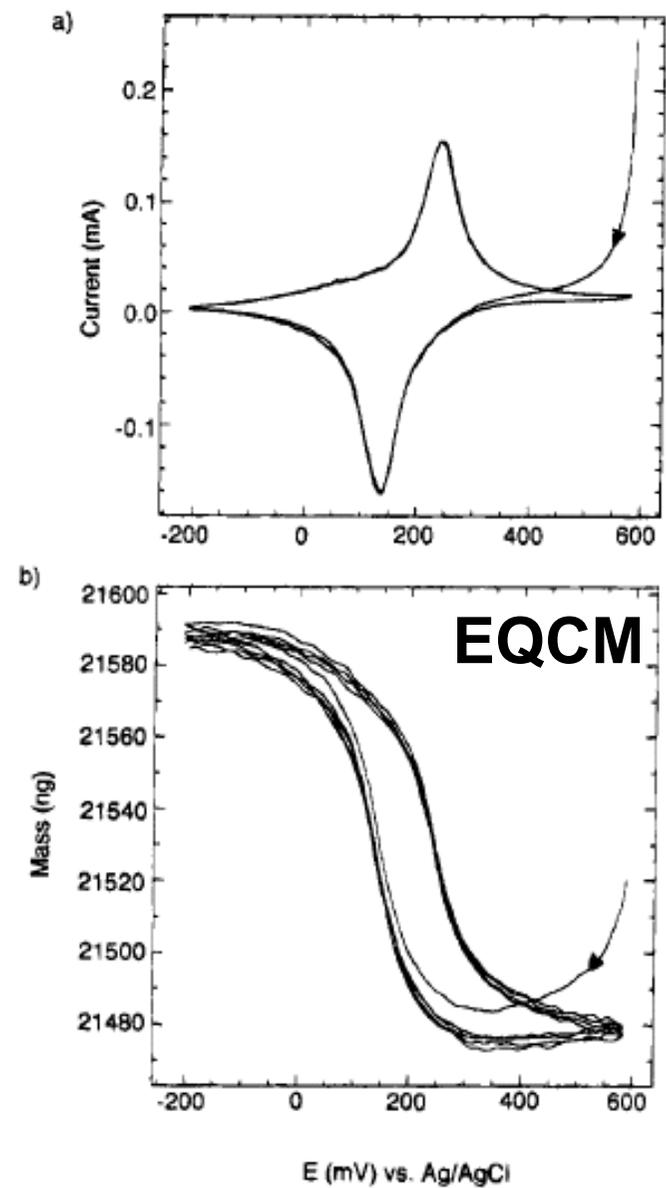


Table 1. Amperometric Selectivity Coefficients^a

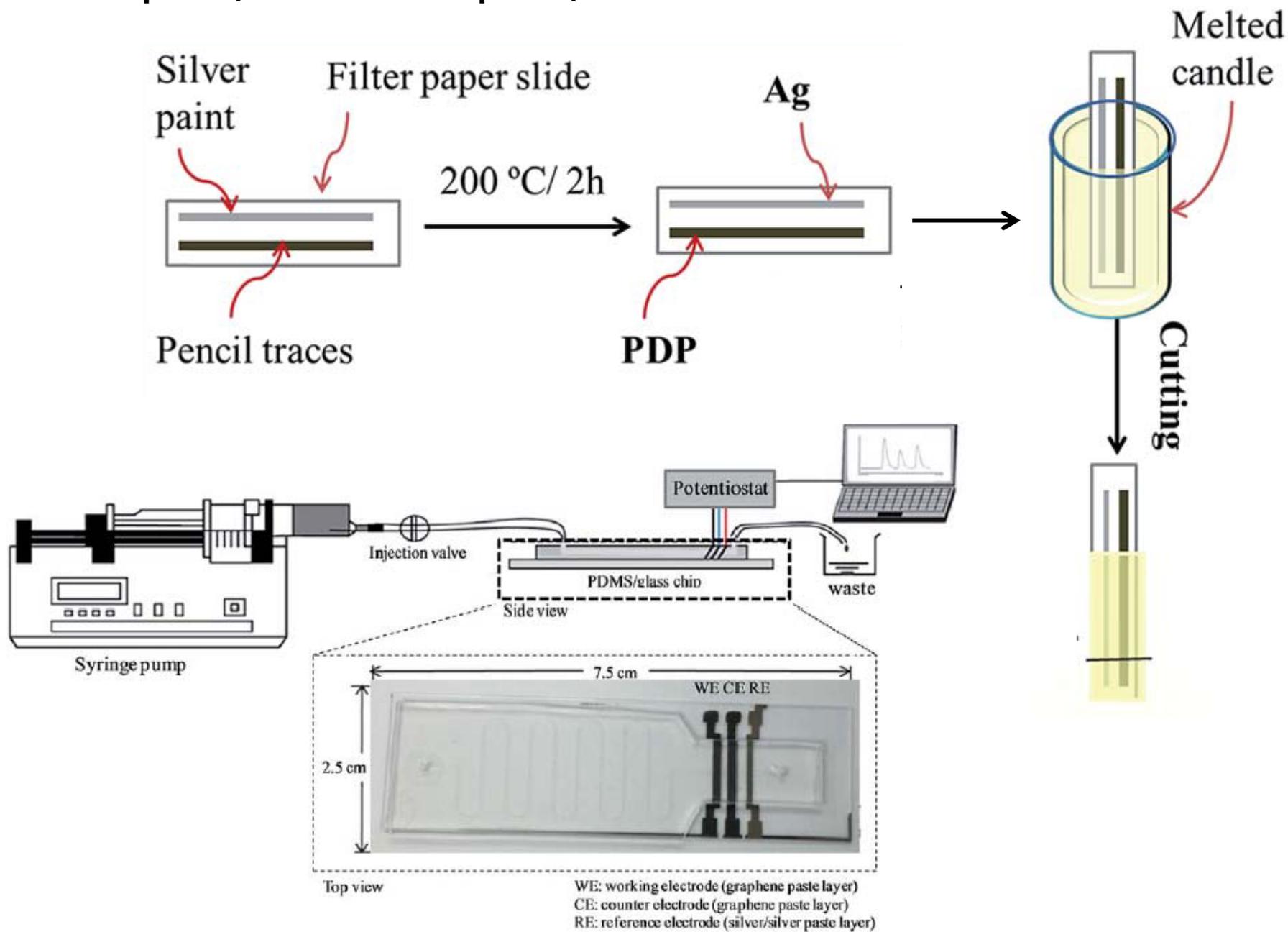
interfering species (J)	electrode based on		
	natural diamond	synthetic-1	synthetic-2
	K^{amp}		
Mg ²⁺	1.20×10^{-3}	3.50×10^{-3}	1.10×10^{-3}
Cr ³⁺	2.10×10^{-3}	3.26×10^{-3}	1.25×10^{-3}
Mn ²⁺	2.30×10^{-3}	8.29×10^{-3}	1.18×10^{-3}
Cu ²⁺	6.67×10^{-4}	4.78×10^{-3}	8.14×10^{-4}
Zn ²⁺	1.91×10^{-3}	1.00×10^{-3}	3.36×10^{-3}

^a All measurements were made at 25 °C; all values are the average of ten determinations.

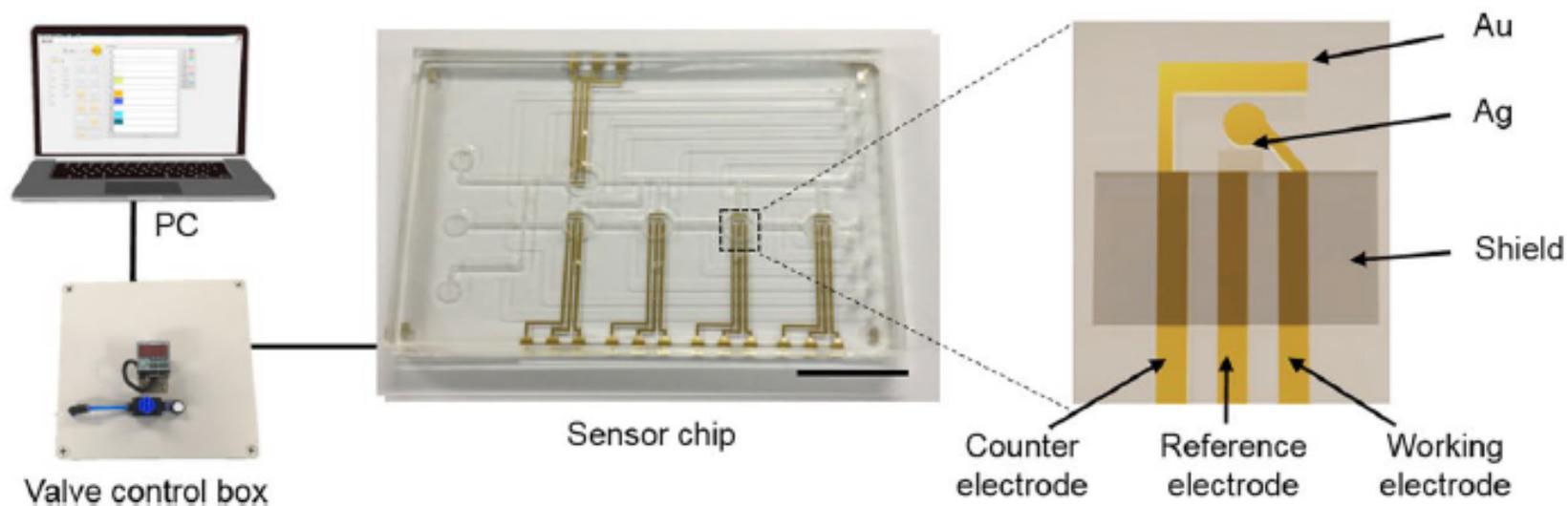
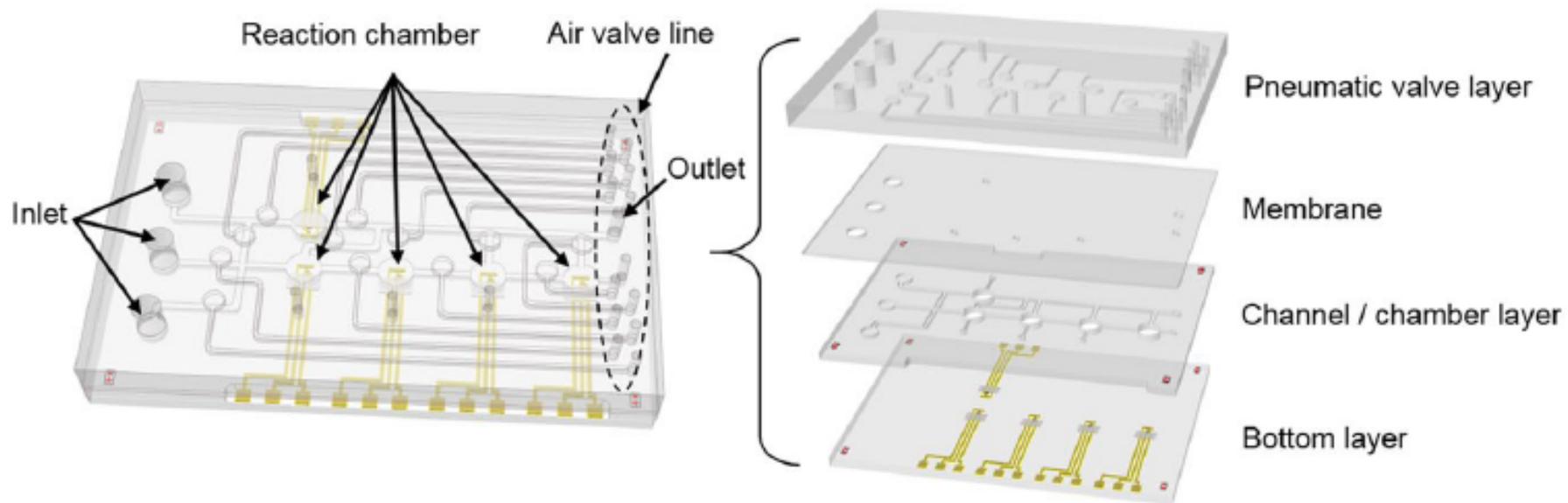
Напрессованные (mechanically attached) и пастовые (paste) электроды – электрохимические отклики твердых веществ



Планаризация и миниатюризация



Чипы и микроканальные устройства – миниатюризация



Полезные ссылки

J.R.Stetter, J.Li, Amperometric gas sensors - A review, Chemical Reviews 108 (2008) 352 – 366.

G. Korotcenkov et al., Review of Electrochemical Hydrogen Sensors, Chem. Rev. 109 (2009) 1402–1433

I.Helm, Measurement uncertainty estimation in amperometric sensors: A tutorial Review, Sensors 10 (2010) 4430 – 4455.

K.R.Ratinac et al, , Graphene and Related Materials in Electrochemical Sensing, Electroanalysis 23 (2011) 803 – 826.

K.K.Mistry et al., A review on amperometric-type immunosensors based on screen-printed electrodes, Analyst 139 (2014) 2289 – 2311.

N. Jadon et al., Recent trends in electrochemical sensors for multianalyte detection – A review, Talanta 161 (2016) 894-916.