

SENZORI ELECTROCHIMICI

CUPRINS

- 1.** Definiția, clasificarea și principalele domenii de utilizare ale senzori electrochimici
- 2.** Principalele caracteristici ale senzorilor electrochimici: funcția de electrod, selectivitatea, timpul de răspuns. Metode de utilizare a senzorilor electrochimici
- 3.** Senzori potențiometrici. Electrozi ion-selectivi cu membrană solidă, cu membrană polimerică. Electrozi ion-selectivi din pastă de carbon. Electrozi ion-selectivi modificați
- 4.** Miniaturizarea senzorilor potențiometrici. Microelectrozi. Tranzistori cu efect de câmp ion-selectivi
- 5.** Senzori amperometrici. Caracteristici ale detecției amperometrice. Senzori amperometrici pentru gaze. Biosenzori amperometrici. Imobilizarea enzimelor pe suprafața electrozilor. Biosenzori amperometrici pentru detecția glucozei

SENZORI POTENȚIOMETRICI

Senzorii potențiometrici transformă **concentrația** speciei de determinat într-o **diferență de potențial**, în condiții de curent net zero. Se poate spune ca senzorii potențiometrici sunt traductori concentrație–potențial. În anumite condiții, bine definite, ei dezvoltă un potențial reversibil determinat de o anumită specie prezentă în sistem.

În principiu, orice electrod poate fi folosit ca senzor potențiometric, potențialul său fiind impus de diversele reacții care se desfășoară pe suprafața sa, în condiții de curent net zero.

Elementul cheie în structura senzorilor potențiometrici este interfața electrochimică la nivelul căreia se realizează procesul de “recunoaștere” a speciei de determinat. Această interfață se prezintă cel mai adesea sub forma unei **membrană**.

Membrana este o fază interpusă între alte două faze. Ea împiedică transportul de masă între acestea, dar permite trecerea, cu anumite grade de libertate a uneia sau a mai multor specii.

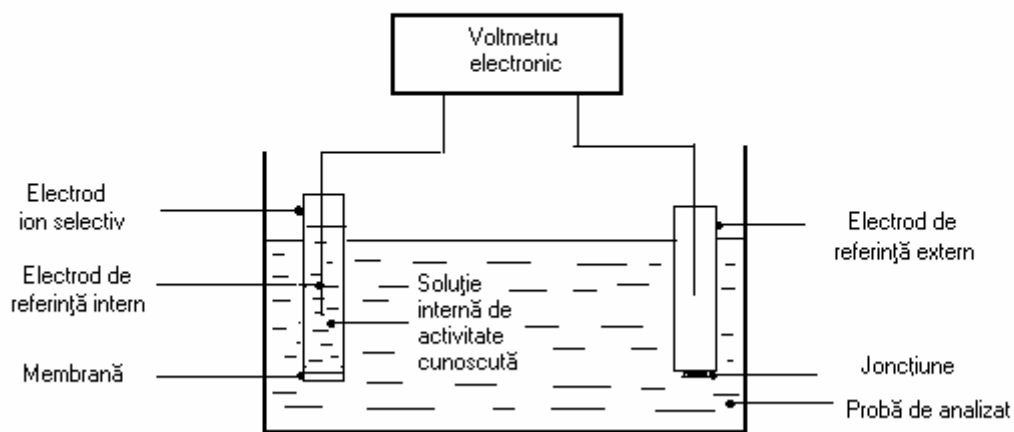
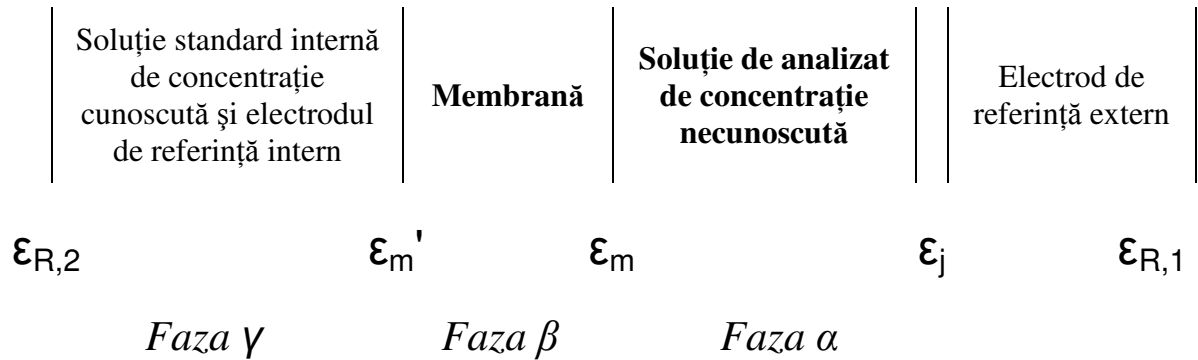


Figura 1. Senzor potențiometric

Reprezentarea schematică a celulei electrochimice folosite pentru efectuarea de

măsurători cu electrozi ion-selectivi este redată mai jos:



Indicii α și β se referă la cele două faze: α - soluția de analizat și β - membrana.

Faza γ este constituită dintr-o soluție apoasă de concentrație fixă (cunoscută) care **conține un ion existent și în faza β** (membrană).

Potențialul de membrană, ϵ_m , pentru un ion i de sarcină z_i , determinant de potențial, este:

$$\epsilon_m = \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_i)_\alpha}{(a_i)_\beta}$$

R - constanta gazelor;

T - temperatura absolută;

F - numărul lui Faraday.

Potențialul de membrană ϵ_m' , care apare la contactul fazelor β și γ , are o valoare constantă, deoarece activitatea ionului comun este constantă în cele două faze β și γ .

Potențialele ϵ_m și ϵ_m' nu apar în urma unor reacții de oxidare sau de reducere, ci datorită unor **echilibre**, de obicei de schimb ionic, la care participă specia de analizat.

Diferența de potențial E_c dintre cei doi electrozi ai celulei electrochimice reprezentate în figura 1, este dată de relația:

$$E_c = \epsilon_m + \epsilon_{R,1} + \epsilon_m' - \epsilon_{R,2} - \epsilon_j$$

ϵ_j este potențialul de joncțiune.

Considerând constante valorile $\epsilon_{R,1}$, $\epsilon_{R,2}$, ϵ_m' și ϵ_j această relație se poate scrie:

$$E_c = const. + \varepsilon_m = const. + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{(a_i)_\alpha}{(a_i)_\beta}$$

Dacă activitatea ionului i în membrană $(a_i)_\beta$ este constantă, atunci potențialul de membrană ε_m variază după o lege de tip Nernst cu activitatea speciei i din soluție:

$$E_c = const. + \frac{RT}{z_i F} \ln(a_i)_\alpha$$

Trecând la logaritmi zecimali și considerând că se lucrează la temperatura standard de 25°C relația anterioară devine:

$$E_c = const. + \frac{0,059}{z_i} \log(a_i)_\alpha$$

În realitate, respectarea strictă a acestei legi de către un senzor potențiomtric este perturbată de existența unor **interferențe**. Acestea apar datorită faptului că membranele nu sunt perfect selective și permit trecerea unor ioni diferiți de cei vizați.

Un electrod folosit pentru determinarea speciei i poate răspunde și la ionul j .

Clasificarea senzorilor potențiomtrici

Principalele clase de senzori potențiomtrici (electrozi ion selectivi sau sensibili la o anumită specie chimică) sunt:

- 1 electrozi cu membrană solidă (sticlă, substanțe cristaline, etc.);
- 2 electrozi cu membrană lichidă;
- 3 electrozi cu membrană polimerică:
 - în varianta clasică cu soluție internă de referință;
 - în varianta constructivă tip „fir acoperit”;
- 4 electrozi-membrană pentru gaze ;
- 5 biosenzori potențiomtrici;
- 6 tranzistori cu efect de câmp.

Metode de utilizare a senzorilor potențiomtrici

Metodele de utilizare a senzorilor potențiomtrici se clasifică în:

1. **Metode directe**, care prezintă 2 variante:

- a) **potențiomtria directă** sau metoda curbei de calibrare

b) *metoda adaosului standard* sau metoda adaosului cunoscut

2. Metode indirecte – titrarea potențiometrică.

Potențiometria directă se bazează pe măsurarea cât mai exactă a potențialului de electrod. Anterior se face o calibrarea a electrodului folosind soluții de săruri complet solubile și dissociate ale speciei de interes.

O precizie 0,1 mV în măsurarea FEM a celulei cu măsură implică o eroare de 0,4% (pentru un ion monovalent) în determinarea activităților speciale primare, condiții de valabilitate a ecuației lui Nernst.

Soluțiile standard (etalon) cu care se face calibrarea trebuie să conțină un electrolit inert folosit pentru ajustarea forței ionice.

Electrolitul inert trebuie să aibă următoarele caracteristici:

- 1 să nu interacționeze chimic cu specia primară;
- 2 să nu interfere;
- 3 să fie echitransferant.

De exemplu, la măsurarea concentrației de Cloruri, cu electrodul sensibil la ionul clorură, electrolitul inert este KNO_3 .

Metoda adaosului cunoscut presupune modificarea (creșterea sau descreșterea) concentrației necunoscute prin adăugarea în probă a unui volum cunoscut de soluție cu concentrația dată. Se măsoară variația FEM (ΔE) a celulei de măsurare:

$$\Delta E = \pm s \lg \frac{V_1 c_1 \pm V_s c_s}{c_1 (v_1 + v_s)}$$

unde:

- V_1 volumul probei de concentrație c_1
 V_s volumul standard de concentrație c_s
 s sensibilitatea electrodului față de specia de determinat

- 1 semnul (+) indică un electrod sensibil la cationi, respectiv (-) electrod anion selectiv
- 2 la creșterea concentrației în urma adaosului standard semnul va fi (+), iar la scăderea concentrației (-).

Scăderea concentrației speciei primare se poate realiza prin adaosul de agenți de complexare care reacționează cu specia primară.

Potențiomtria indirectă sau titrarea potențiometrică

Se urmărește variația potențialului electrodului ion-selectiv în cursul titrării soluției cu un agent de titrare (titrant). Datorită ionului primar cu titrantul, concentrația acestuia va scădea, iar potențialul electrodului se va modifica (scade în cazul cationilor, crește în cazul anionilor).

Se reprezintă grafic potențialul E al soluției în funcție de volumul de titrant adăugat. Se obține o curbă sigmoidală din care se determină punctul de echivalență. Este relativ dificilă stabilirea punctului de echivalență prin metoda grafică. De aceea se preferă să se reprezinte grafic derivata I sau a II-a a potențialului în funcție de volumul de titrant.

Punctul de echivalență se determină prin următoarele metode:

1) Metoda grafică, cu ajutorul curbei $E = f(V \text{ titrant})$

Se duc tangente la porțiunile curbe ale sigmoidei.

Se duc paralele la axa absciselor prin cele 2 puncte de intersecție ale tangentelor.

Se formează un segment de dreaptă. La jumătatea segmentului se duce o paralelă la axa ordonatelor, iar la intersecția acestuia cu axa absciselor ne indică punctul de echivalență.

2) Metoda primei derivate, respectiv a derivatei a II-a

O altă metodă, implică reprezentarea derivatei I, $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ în funcție de V titrant.

Se poate reprezenta și derivata a 2-a $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$ în funcție de V titrant.

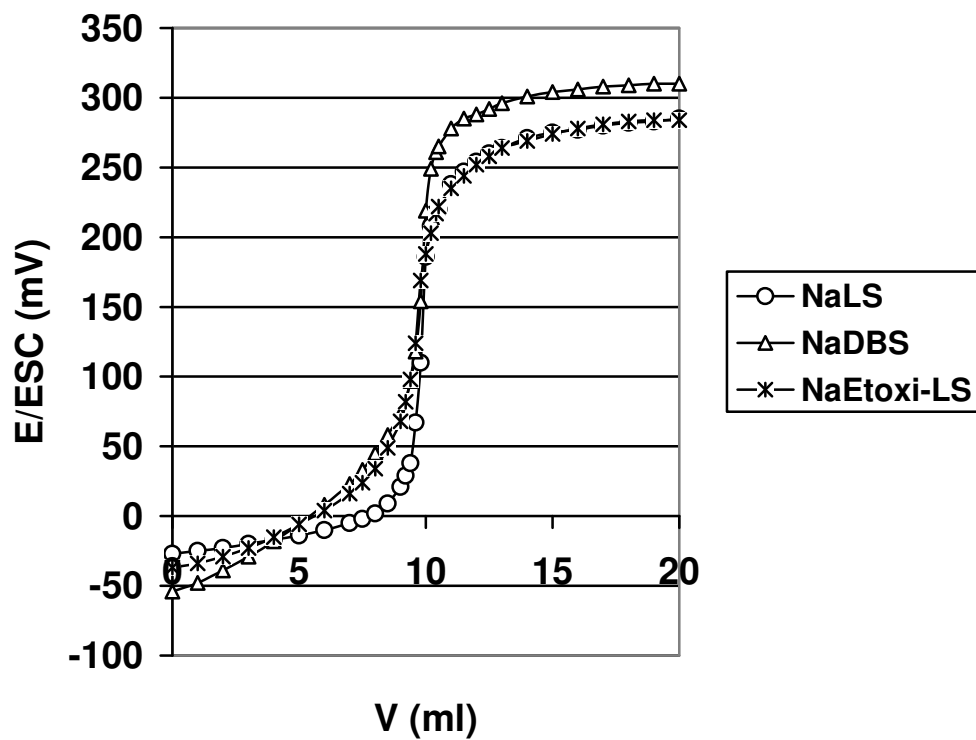


Fig. 1 Curbe de titrarea potențometrică pentru diferiți detergenți anionici cu CTMA-Br
 electrod indicator: electrod sensibil la ionul laurilsulfat , cu membrană de CTMA-LS
 plastifiată cu DOS

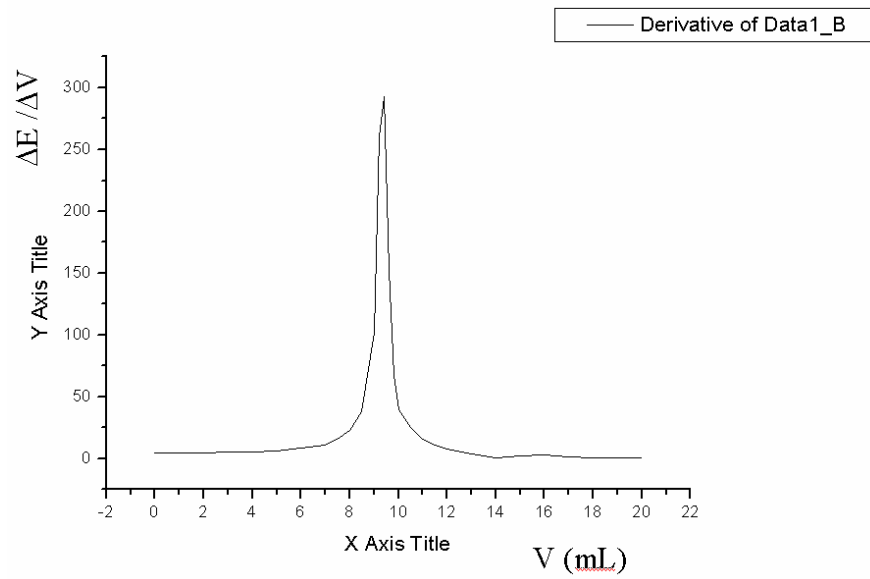
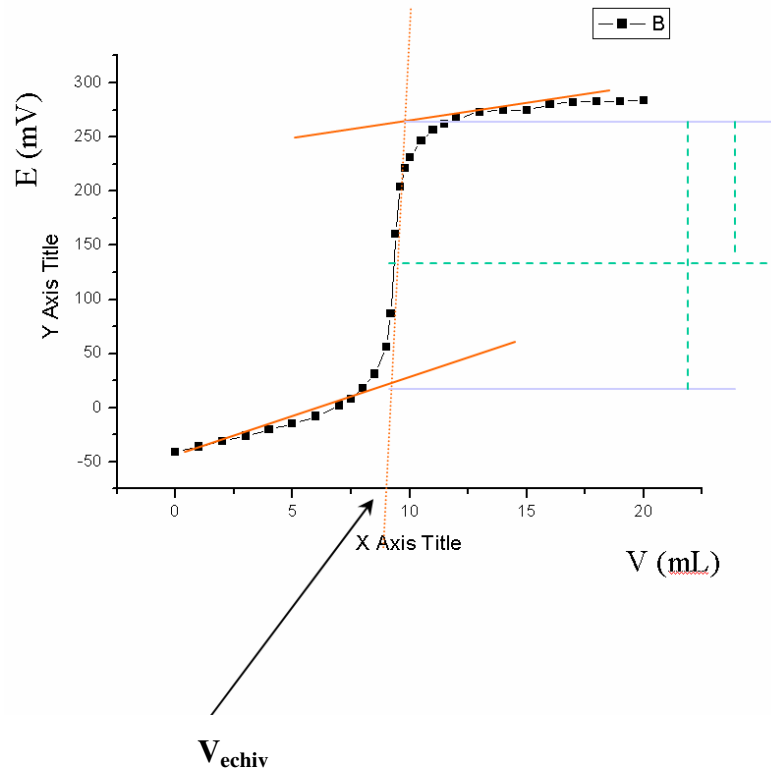
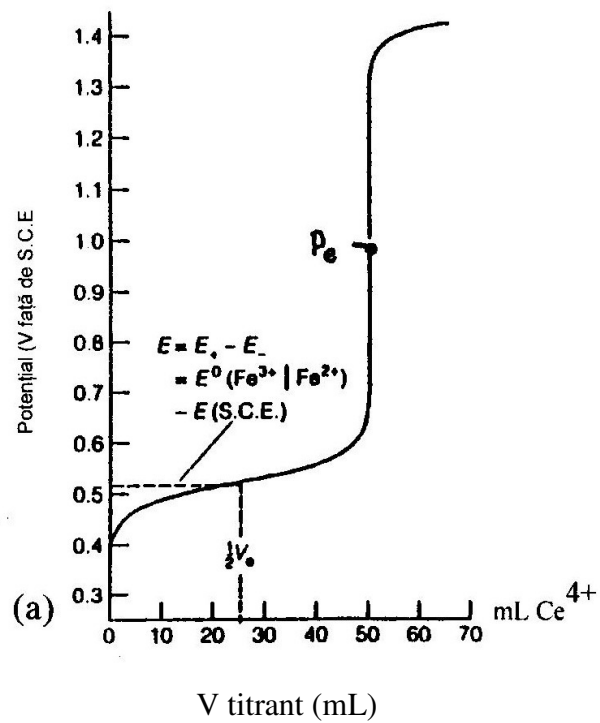


Fig. 2 Determinarea volumului de echivalență prin metoda grafică



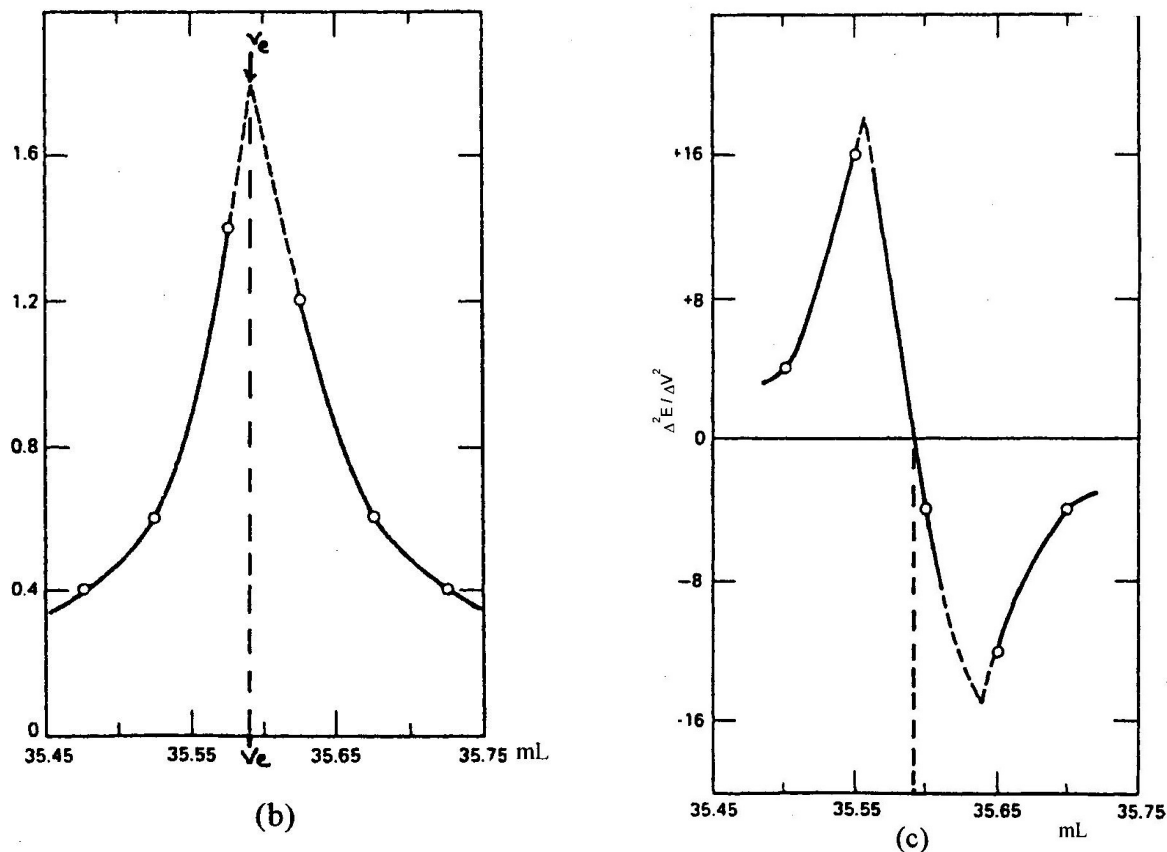


Fig. 3 Curba de titrare a Fe (II) cu Ce (IV) in $HClO_4$, derivata 1 și derivata a 2-a a funcției $E=f(V)$

3) Determinarea punctului de echivalență prin calcul

Se utilizează relația Hosteller și Roberts:

$$V_{ech} = V_1 + 0,1 \left[\frac{\frac{\Delta^2 E_1}{\Delta V^2}}{\frac{\Delta^2 E_1}{\Delta V^2} - \frac{\Delta^2 E_2}{\Delta V^2}} \right] = V_1 + 0,1 \left(\frac{\Delta^2 E_1}{\Delta^2 E_1 + \Delta^2 E_2} \right)$$

In care:

V_{ech} - volumul de titrant la echivalență

V_1 - volumul de titrant utilizat înainte de echivalență

0,1 - volumul de titrant utilizat in jurul punctului de echivalență

$\frac{\Delta^2 E_2}{\Delta V^2}$ - derivata a doua după echivalență

$$\frac{\Delta^2 E_1}{\Delta V^2} - \text{derivata a doua înainte de echivalență}$$

Titrare potențimetrică

- 1 Poate fi automatizată;
- 2 Se pot efectua următoarele titrări potențimetrice:
 - a) titrarea de precipitare;
 - b) titrare complexometrică;
 - c) titrare redox.

Electrozii ion-selectivi vor răspunde la:

- a) ionul specific;
- b) ionii din titrant;
- c) un ion auxiliar adăugat (care ia parte la un proces de substituție ce antrenează și ionul specific).

Comparația metodei potențimetrice indirecte cu cea directă

Avantaje ale titrării

- 1 La concentrații relativ mari, metoda titrării potențimetrice este superioară ca precizie potențimetrice directe.
- 2 Deoarece titrarea este în principal o metoda de determinare a concentrației bazată pe o anumită ecuație stoechiometrică, e eliminată de la început problema activității.
- 3 Efectul substanțelor interferente este diminuat.
- 4 Titrarea potențimetrică nu este sensibilă la unele variații accidentale ale parametrilor experimentali ca: sensibilitatea senzorului, forța ionică, temperatura etc.

Dezavantaje ale titrării

- 1 Limita de detecție e scăzută.
- 2 Tehnica titrării este destul de lentă și se indică utilizarea computerului.

Electrozi cu membrană solidă și lichidă

Membrana solidă poate fi omogenă sau eterogenă.

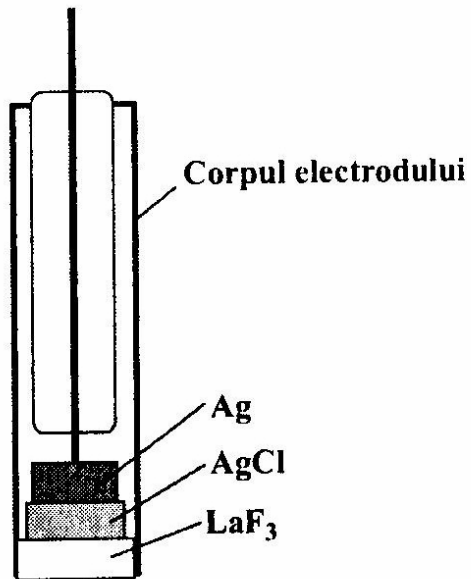
În cazul membranelor eterogene, materialul electrochimic activ este încorporat într-o matrice inertă.

Membrana poate fi:

- 1 un monocristal;
- 2 o substanță policristalină, ionică și greu solubilă;
- 3 un solid amorf (sticlă în cazul electrodului de pH, sau de Na-sensibil).

În structura acestor membrane, grupările active schimbătoare de ioni sunt fixe.

Electrozi cu membrana cristalină

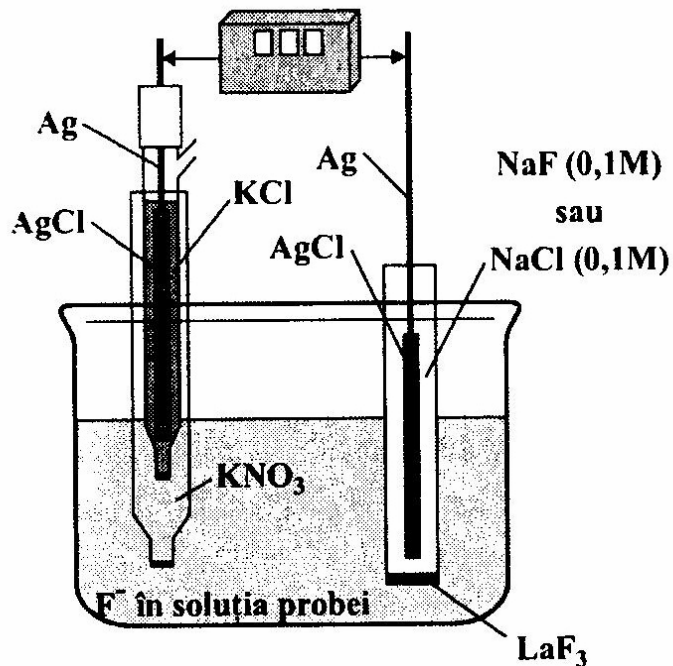


Electrodul fluorura selectiv are o membrană monocristal formată din fluorură de lantan, LaF₃.

În varianta constructivă "totul solid"

Schema unui electrod fluorură-selectiv

Montaj de titrare
potențiomtrică a ionului
fluorură, F – care include un
alt tip de electrod F-selectiv
conținând soluție internă de
referință: soluție 0,1 M de
NaF.



Electrodul de referință Ag/AgCl este un electrod cu dublă joncțiune pentru a evita osmoza KCl în soluția de dozat.

Electrodul este introdus într-o a doua cameră ce conține un electrolit neinterferent al reacției de titrare a ionului fluorură. Ca electrolit auxiliar se utilizează o soluție 1 M de KNO_3 , electrolit suport, frecvent folosit pentru titrarea ionilor F^- , Cl^- , CN^- , S_2^- sau Ag^+ .

Senzori potențiometrici modificați

Senzorii potențiometrici (SP) pentru gaze sunt, la fel ca SP enzimatici (cu enzime), **senzori potențiometrici modificați**. EIS prezentați anterior sunt **electrozi primari**. În cazul acestora, specia primară intervine direct în mecanismul de apariție a potențialului de electrod.

Au fost realizați SP modificați pornind de la EIS primari prin cuplarea echilibrului primar care determină apariția potențialului de electrod cu unul sau mai multe echilibre auxiliare. În acest fel, se pot realiza SP pentru specii chimice diferite de cele pentru care electrodul era inițial sensibil. În acest fel s-au realizat SP pentru gaze și SP enzimatici.

Senzori potențiometrici pentru gaze

Electrozii pentru gaze sunt pile electrochimice complete (electrozi combinați), formate prin asocierea electrodului indicator (EIS) cu un electrod de referință adecvat, ambii

incorporați în același dispozitiv.

Electrodul indicator ion selectiv – de exemplu un electrod de pH – va evidenția modificările care survin în vecinătatea lui, provocate de difuzia gazului de detectat, printr-o **membrană gaz-permeabilă** plasată între acesta și proba de analizat (gaz sau soluție).

Primul senzor potențiomtric pentru gaze a fost electrodul Severinghaus pentru CO₂.

Schema electrodului Severinghaus pentru CO₂

Funcționarea acestui electrod se bazează pe următoarele echilibre:

- I. **de repartiție** a CO₂ între probă și soluția aflată în contact cu electrodul ion-sensibil (electrolitul intern);
- II. **de hidroliză** a CO₂ care a trecut în electrolitul intern.

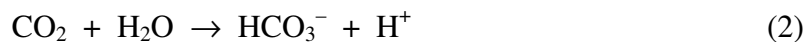
Aceste echilibre sunt descrise de relațiile :

$$(a_{CO_2})_{H_2O} = \alpha \cdot p_{CO_2} \quad (1)$$

Unde: α este coeficientul de solubilitate al CO₂;

p_{CO_2} este presiunea parțială a CO₂ din probă;

$(a_{CO_2})_{H_2O}$ reprezintă activitatea CO₂ dizolvat în soluția adiacentă elementului sensibil (electrolitul intern).



$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-}}{a_{CO_2}} \quad (3)$$

Constanta de disociere are expresia:

Ținând seama de stoechiometria reacției (activitățile ionului de hidrogen și a ionului bicarbonat sunt egale) și de relația (1) rezultă :

$$a_{H^+}^2 = K_a \cdot \alpha \cdot p_{CO_2} \quad (4)$$

sau

$$a_{H^+} = \sqrt{K_a \cdot \alpha \cdot p_{CO_2}} \quad (5)$$

Se logaritmează relația (5) și se amplifică cu (-1), obținând expresia pH-ului:

$$pH = -\frac{1}{2} \lg(A \cdot p_{CO_2}) \quad (5)$$

Unde $A = K_a \cdot \alpha$ este o constanta pentru o temperatură dată.

Relația (5) ne arată că electrodul de pH, utilizat ca element sensibil a devenit sensibil față de CO_2 .

Dacă electrolitul intern al senzorului CO_2 sensibil este $NaHCO_3$ se constată că sensibilitatea senzorului pentru CO_2 se dublează.

Deoarece concentrația ionului HCO_3^- este mare, se consideră activitatea ionului bicarbonat constantă, $a_{HCO_3^-} = \text{const}$ și atunci relația (4) devine:

$$a_{H^+} = \frac{K_a \cdot \alpha \cdot p_{CO_2}}{a_{HCO_3^-}} \quad (6)$$

Relația (6) se poate exprima sub forma:

$$pH = -\lg(A' \cdot p_{CO_2}) \quad (7)$$

Semnalul senzorului va fi o diferență de potențial corelată cu presiunea dioxidului de carbon, p_{CO_2} după o relație de forma:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{(gaz)}^0 + \frac{2,303RT}{F} \lg p_{CO_2} \quad (8)$$

Relația (8) este valabilă pentru gaze acide. Pentru gazele bazice, dacă se păstrează ca element sensibil electrodul de pH, în fața termenului logaritmic, va fi semnul minus.

De exemplu, pentru NH_3 , are loc echilibrul de hidroliză:

Constanta de disociere va fi:

$$K_b = \frac{a_{OH^-} \cdot a_{NH_4^+}}{a_{NH_3}} \quad pH = 14 - pOH$$

Dacă electrolitul intern este o sare de amoniu, de exemplu NH_4Cl , ionul NH_4^+ va fi în cantitate mare, iar activitatea lui se poate considera constantă. Expresia potențialului de electrod va fi:

$$\mathcal{E} = \text{const} - \frac{2,303RT}{F} \lg p_{NH_3}$$

Primul senzor pentru amoniac a fost realizat în 1972 de către Beebe. Ca membrană permeabilă pentru NH₃ a fost utilizată o folie de fluorură de vinil cu grosimea de 0,15 mm și porozitatea de 85% . Electrolitul intern specific a fost o soluție de NH₄Cl 0,1M.

Ca element sensibil se poate introduce și un electrod bicarbonat-selectiv.

Speciile acido-bazice prezente în probă vor interfera în răspunsul senzorilor gaz-sensibili la care elementul sensibil este un electrod de pH.

Pentru îmbunătățirea selectivității, trebuie ales un electrolit intern potrivit și o membrană gaz-permeabilă selectivă (pentru gazului dorit).

În tabel sunt prezentate caracteristicile funcționale ale unor electrozi cu membrană gaz-sensibili (SP pentru gaze).

Specia de gaz măsurată	Element sensibil (electrod indicator)	Electrolit intern	Sensibilitate mV /decadă de conc.	Limita de detecție M	Interferențe	pH probă
CO ₂	Sticlă – H ⁺	NaHCO ₃ 0,01 M	+60	10 ⁻⁵	-	<4
SO ₂	Sticlă – H ⁺	NaHSO ₃ 0,01 M	+60	10 ⁻⁶	Cl ₂ , NO ₂ lipsă	<2
NO ₂	Sticlă – H ⁺	NaNO ₂ 0,02M	+60	5×10 ⁻⁷	SO ₂ , lipsă	5
H ₂ S	Ag ₂ S – S ₂ ⁻	Tampon citrat pH =5	-30	10 ⁻⁸	O ₂	<5
HCN	Ag ₂ S – Ag ⁺	KAg(CN) ₂	-120	10 ⁻⁷	H ₂ S	<7
HF	LaF ₃	HCl 1M	-60	10 ⁻³	-	<2
NH ₃	Sticlă , H ⁺	NH ₄ Cl 0,01 M	-60	10 ⁻⁶	Amine volatile	>11
Et ₂ NH	Sticlă - H ⁺	Et ₂ NH ₂ Cl 0,1 M	-60	10 ⁻⁵	NH ₃	>11

Timpul de răspuns al acestor electrozi este relativ mare, de circa 10-20 s, deoarece realizarea celor două echilibre de distribuție și de hidroliză necesită timp.

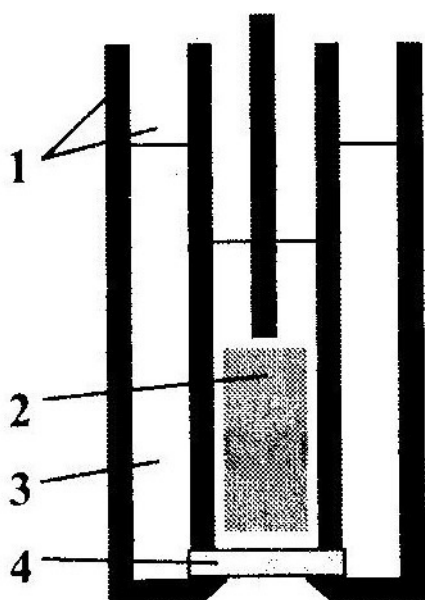
Electrozii gaz-sensibili de tip Severinghaus și-au găsit o largă aplicare în chimia analitică clinică. Principiul de funcționare al senzorilor potențiometrici gaz-sensibili (difuzia unui gaz printr-o membrană gaz-permeabilă urmat de detecția acestuia) se regăsește și în realizarea altor tipuri de senzori electrochimici: senzori amperometrici sau conductometrici.

Electrozi cu membrană lichidă

Electrozii cu membrană lichidă se obțin prin dizolvarea materialului electroactiv într-un solvent organic nemiscibil cu apa și impregnarea cu această soluție a unui material poros. Materialul electroactiv conferă membranei selectivitate față de un anumit ion. Materialul poros este hidrofob (de exemplu grafit).

Materialul electroactiv este format din:

- 1 schimbători de ioni organici, numiți și ionofori pot fi săruri hidrofobe, de exemplu C^+A^- , unde C^+ este un cation organic voluminos din clasa coloranților cationici, medicamentelor, surfactanților cationici, iar A^- este un anion organic, voluminos, de exemplu picrat, tetrafenil borat etc.
- 2 agenți neutri de sechestrare.



- 1 – corpul electrodului, din sticlă sau polimer
- 2 – electrod de referință Ag/AgCl care conține o soluție de electrolit MCl_2
- 3 – electrolit organic exemplu, nitrobenzen
- 4 – membrană poroasă

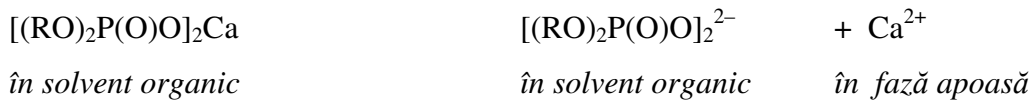
Electrod cu membrană lichidă

Schema unui electrod ion-selectiv cu membrană lichidă

Exemple de membrane lichide:

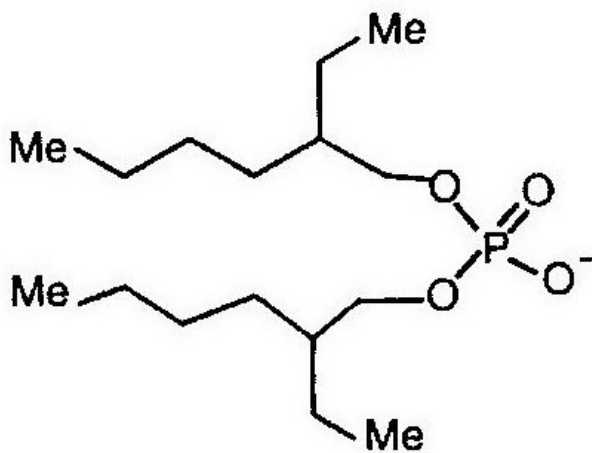
Ionii determinați	Ionofor
Ca^{2+} ; Mg^{2+}	$(\text{RO})_2\text{PO}^{2-}$
Cu^{2+} ; Pb^{2+}	$\text{R-S-CH}_2\text{-COO-}$
ClO_4^-	$[\text{Fe}(\text{o-fen})_3\text{R}]^{2+}$
NO_3^- ; Cl^- ; BF_4^-	$[\text{Ni}(\text{o-fen})_3\text{R}]^{2+}$

Pentru determinarea potențiometrică a ionului de Ca^{2+} se poate utiliza ca membrană lichidă un diester alifatic al acidului fosforic, $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{O}^-$. De o parte și de alta a membranei există următoarele echilibre:

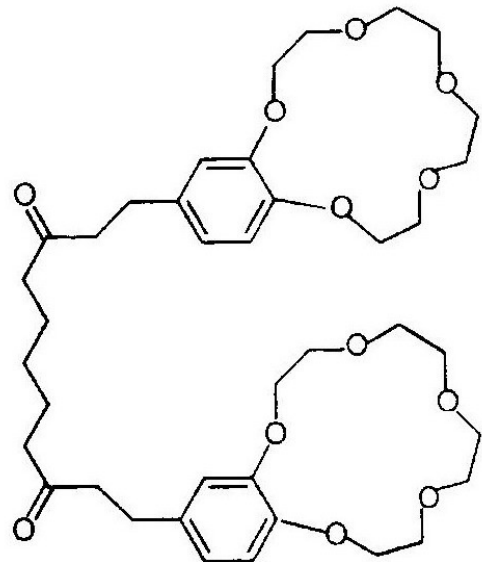


Atunci când concentrațiile ionilor de calciu de o parte și de alta a membranei sunt diferite, apare o diferență de potențial care se poate măsura.

Exemple de ionofori



Ionul dioctilfosfat, selectiv pentru ionul de Ca^{2+}



Un eter-coroana selectiv pentru ionul K^+

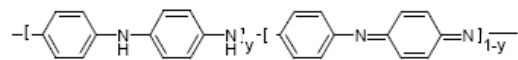
Electrozi cu membrană polimerică

Membranele polimerice sunt construite de obicei sub forma unui film de policlorură de vinil. Ele au structură lacunară și conțin ionofori care pot fi ionici sau neutri.

- 1 - corp de PVC
- 2 - pastilă de Cu sau Ag
- 3 - cablu coaxial
- 4 - membrană PVC sensibilă datorită componenului electroactiv

Alți polimeri utilizați la construirea de membrane pentru senzori potențiometrici:

Polianilina



Senzori amperometrici pentru gaze

Un exemplu de senzor amperometric este electrozul selectiv față de pentru oxigen.

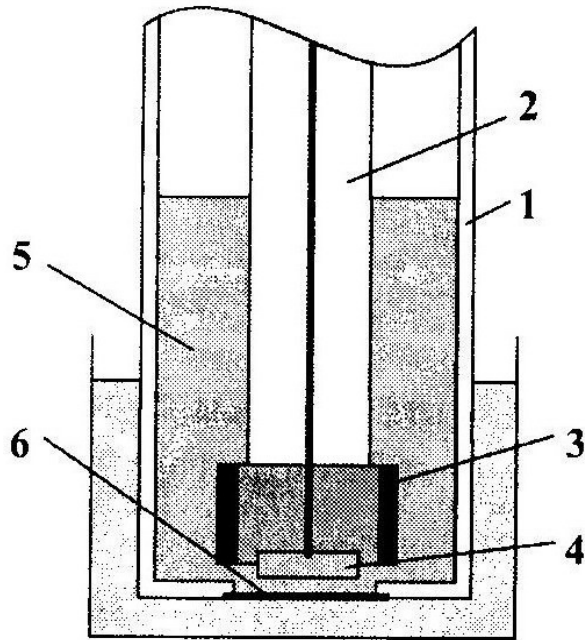
Acesta este format dintr-o membrană foarte subțire sau chiar un film de teflon (sau alt polimer) montat pe un catod de platină sau de aur. Această membrană permite difuzia oxigenului, dar este impermeabilă pentru ionii existenți în soluție.

Funcționarea acestui electrod este bazată pe difuzia O_2 prin membrană și reducerea sa la catod, proces care produce un curent electric. Pentru reducerea catodică a O_2 se aplică un potențial potrivit între electrozul indicator de oxigen și electrozul de referință.

Viteza de difuziune a O_2 spre catod este proporțională cu presiunea parțială a O_2 în proba analizată. Curentul amperometric este proporțional cu presiunea parțială a O_2 , și implicit cu concentrația O_2 .

Instrumentul de măsurarea a O_2 trebuie să fie calibrat înainte de introducerea senzorului de O_2 în proba analizată.

Senzori amperometrici pentru gaze



- 1 corpul electrodului
- 2 material izolant
- 3 anod, electrod inelar de Ag
- 4 electrodul de lucru, catod de Pt
- 5 soluție tampon +KCl
- 6 membrană de teflon
- 7 electrod de referință

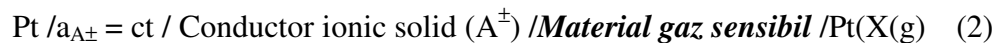
Senzorul Clark pentru oxigen

Senzori potențiometrici pentru gaze, cu electroliți solizi

O altă variantă de senzori potențiometrici pentru gaze, care operează la temperaturi ridicate sunt senzorii potențiometrici cu electroliți solizi. Aceștia sunt varianta „totul solid” a electrodului Severinghaus, fiind de fapt pile electrochimice alcătuite dintr-un electrod indicator cuplat cu un electrod de referință adecvat, ambii realizați pe bază de electroliți solizi.

Potențialul electrodului indicator depinde de presiunea parțială a gazului de determinat (pentru care este sensibil senzorul potențiometric).

Specia chimică în stare de gaz, X, ajuns la nivelul electrodului indicator participă la reacția (1) care se desfășoară în pila cu structura (2).



Forța electromotoare (FEM) a pilei (2) va depinde numai de presiunea parțială a gazului X în următoarele condiții:

- 3 electrolitul solid este un conductor ionic (A^\pm)
- 4 funcționarea electrodului de referință este strict independentă de compoziția probei de

gaz.

A doua condiție se poate îndeplini în două moduri, fiind realizate două variante constructive de SP cu electroliți solizi pentru gaze:

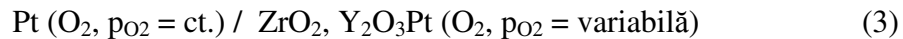
- a) prin utilizarea unui electrod de referință de gaz (un electrod identic cu cel indicator, dar care se află în contact cu gazul de determinat la o presiune constantă);
- b) prin alegerea unui electrod de referință solid, sensibil la ionul format A^{\pm} , aflat în contact cu un electrolit solid în care ionul A^{\pm} este componentul majoritar.

Exemple

1) Pentru varianta constructivă (a)

Senzorul pentru oxigenul din gaze

Electrolitul solid este format din oxid de zirconiu ZrO_2 stabilizat cu oxid de ytriu Y_2O_3 . Schema pilei de concentrație este următoarea:



FEM a acestei pile este dată de relația:

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{O_2(\text{proba})}}{P_{O_2(\text{ref.})}}$$

Unde $P_{O_2(\text{ref.})}$ corespunde de regulă presiunii parțiale a oxigenului din aer.

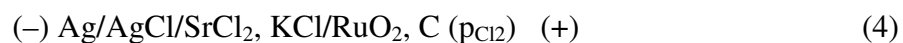
La temperatura de lucru, 100-400°C, conductanța electrolitului solid este asigurată de ionii O^{2-} .

În practică, acest senzor este utilizat pentru analiza gazelor de ardere provenite de la motoarele cu ardere internă.

2) Pentru varianta constructivă (b)

Senzorul pentru clor

Pila electrochimică care reprezintă senzorul pentru Cl_2 se poate reprezenta schematic astfel:



Reacția globală din pila (4) este bazată pe reducerea Cl_2 la catod (+), transportul ionilor Cl^- formați prin electrolitul solid, urmate de formarea de precipitat de $AgCl$ la întâlnirea

ionilor de Cl^- cu ionului de Ag^+ rezultați din oxidarea Ag la anod (–)



Prezența stratului de AgCl asigură invarianță concentrației de Cl^- la nivelul electrodului de referință de Ag/AgCl și astfel funcționarea corectă a senzorului.

SP pentru gaze bazați pe electroliți solizi sunt senzori care funcționează în condiții de echilibru, dar la temperaturi înalte. Principala limitare în realizarea acestora este legată de solubilitatea gazului de determinat în electrolitul solid.

Gazul de determinat	Schema pilei electrochimice utilizate	Domeniul de temperatura (°C)	Domeniul de lucru (atm)	Tipul constructiv / electrod de referință
H_2 în N_2	$\text{Pd} / \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{Na})\beta\text{-}\beta' / \text{Pt}(\text{H}_2)$	20	$10^{-4} - 10^{-1}$	<i>Tip a</i> / (Pd, H_2)
CO în aer	$\text{Pt}(\text{Al}_2\text{O}_3) / \text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3 / \text{Pt}(\text{CO})$	250-350	$< 5 \times 10^{-4}$	<i>Tip a</i> / (Pt, aer)
CO_2	$\text{Ag} / \text{K}_2\text{CO}_3\text{-Ag}_2\text{SO}_4 / \text{Pt}(\text{CO}_2)$	700-800	$< 10^{-6}$	<i>Tip b</i> / Ag, Ag^+
NO_2	$\text{Ag} / \text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-AgCl} / \text{Pt}(\text{NO}_2)$	500	$< 10^{-6}$	<i>Tip b</i> / Ag, Ag^+
SO_2	$\text{Ag} / \text{K}_2\text{SO}_4\text{-Ag}_2\text{SO}_4 / \text{Pt}(\text{SO}_2)$	700-900	$< 10^{-6}$	<i>Tip b</i> / Ag, Ag^+
SO_3	$\text{Pt}(\text{Al}_2\text{O}_3) / \text{ZrO}_2\text{-CaO} / \text{Pt}(\text{SO}_3)$	700-900	$< 10^{-6}$	<i>Tip a</i> / (Pt, aer)

Electrozi membrană cu enzimă

Enzimele sunt catalizatori din lumea vie, ele sunt proteine cu masă moleculară mare. Ele posedă unele proprietăți remarcabile:

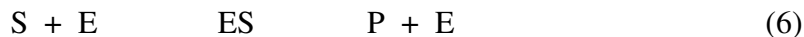
- 1 sunt foarte selective pentru un substrat dat;
- 2 sunt catalizatori foarte eficienți, ducând la creșterea semnificativă a vitezei de reacție.

S-au realizat senzori enzimatici care au pe suprafață un strat de enzimă (fig 1).

Dar, activitatea enzimei este puternic dependentă de pH și de aceea stratul activ este impregnat cu o soluție tampon.

Fig. 1 - *Reprezentarea schematică a unui senzor cu enzimă*

O reacție catalizată enzimatic poate fi descrisă, în general, prin mecanismul Michaelis-Menten:



Unde S reprezintă substratul, E enzima, ES este complexul enzimă-substrat, iar P este produsul de reacție.

Relația următoare, (7) exprimă dependența vitezei de reacție pentru un proces catalizat enzimatic de pH și de constanta de viteză Michaelis-Menten K_M .

$$v = \frac{v_{\max} \cdot c_s}{F(pH) \cdot (c_s + K_M)} \quad (7)$$

c_s este concentrația substratului

v_{\max} este valoarea maximă a vitezei de reacție, când întreaga cantitate de enzimă se află sub formă de complex ES

$F(pH)$ este funcția care descrie dependența de pH a enzimei, proprietate caracteristică oricărei enzime datorită prezenței proteinelor în structura acesteia.

Problema calculării răspunsului senzorului este foarte complexă datorită combinării transportului de masă (difuziune) cu reacția chimică enzimă-substrat. Această problemă a fost rezolvată numeric.

Domeniul de lucru este determinat (prin intermediul K_M și v_{\max}) de cantitatea de enzimă imobilizată în stratul activ. În general limita superioară se situează în jurul a 0,1 M substrat.

Limita de detecție este $\approx 10^{-4}$ M.

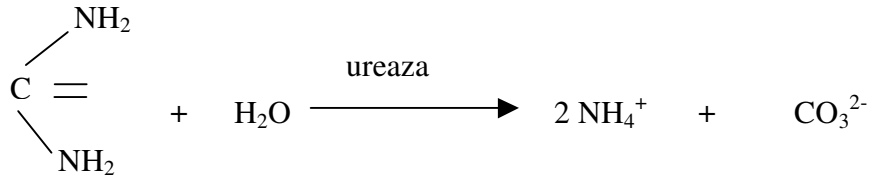
Electrozii membrană cu enzimă sunt SP realizați prin punerea în contact a unui EIS cu o enzimă. Aceasta va reacționa cu un substrat adecvat și va **produce** sau va **consuma** o specie ionică la care EIS este sensibil. Deci, electrodul membrană cu enzimă devine substrat-sensibil.

Exemplu:

Unul din primii SP cu enzimă a fost realizat prin imobilizarea urezei pe suprafața unui electrod de sticlă sensibil la ionul NH_4^+ și a fost utilizat pentru determinarea ureei.

Imobilizarea ureei pe suprafața electrodului s-a realizat practic prin depunerea unui gel de poliacrilamidă ce conține urează.

Ureaza descompune ureea conform reacției:



Din reacția enzimatică rezultă ionul amoniu.

Când electrodul este introdus într-o soluție ce conține uree, aceasta difuzează în gelul de poliacrilamidă care conține urează. Aceasta catalizează reacția de hidroliză a ureei cu formare de ioni de amoniu, care vor difuza ajungând la suprafața electrodului ion-selectiv pentru amoniu.

Concentrația ionilor de amoniu determinată va fi proporțională cu concentrația ureei în proba de analizat.

Constructiv, SP-enzimatici, și în general senzorii enzimatici (numiți și biosenzori) pot fi realizați prin diferite tehnici dintre care sunt menționate următoarele:

- 1 imobilizarea enzimei într-o matrice care este plasată apoi peste elementul sensibil al unui SP;
- 2 prin legare directă a enzimei de suprafața EIS, utilizând pentru aceasta grupe funcționale preexistente sau special grefate.

Dezavantaje ale senzorilor potențiometrici enzimatici:

- Durata de funcționare relativ redusă – câteva luni (determinată de stabilitatea enzimei)
- Domeniul de lucru relativ restrâns: $10^{-1} - 10^{-4}$ M
- Absența răspunsului nernstian.

Senzori potențiometrici integrați. Tranzistori cu efect de câmp sensibili la ioni

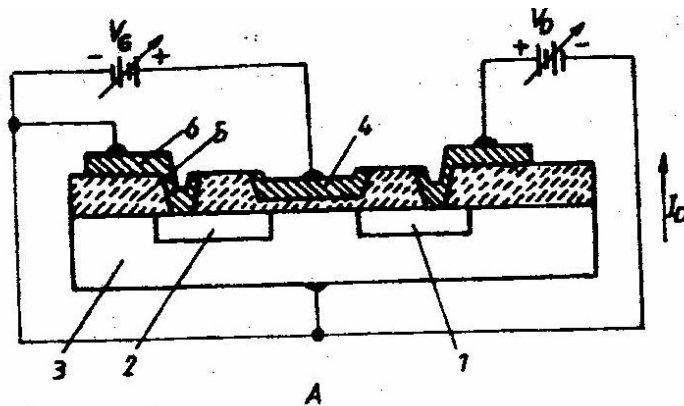
(ISFET)

ISFET = ion-selective electrodes – field effect transistors

Tendința de miniaturizare a senzorilor electrochimici a impus, în cazul SP dezvoltarea variantei constructive „totul solid”, în care contactul electric intern este solid.

Problemele ce apar în funcționarea EIS realizați după această soluție constructivă au dus la concluzia că este necesară micșorarea drastică a distanței dintre membrană și amplificatorul utilizat pentru măsurarea potențialului de electrod. În acest fel este posibilă eliminarea cauzei fizice a apariției derivei (drift) ce influențează potențialul senzorului.

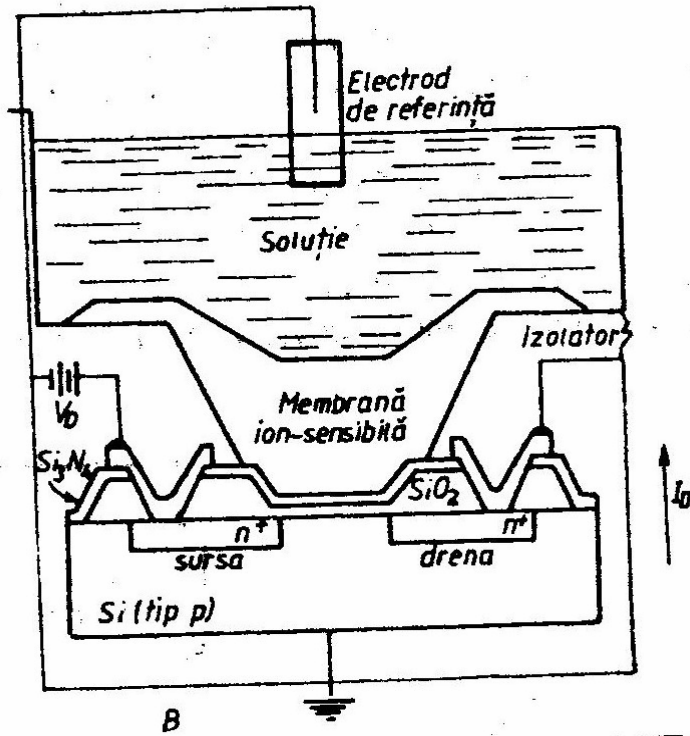
Soluția tehnică a constat în îndepărtarea porții metalice a unui tranzistor cu efect de câmp, cu canal de tip n și expunerea directă a izolatorului (SiO_2) la acțiunea soluției de analizat.



A) Schema unui TEC cu canal n:

1 – drenă; 2 – sursă; 3 – substrat de tip p;

4 – poartă metalică; 5 – izolator (Si_3N_4), 6 – contacte metalice



B) Schema unui TEC-IS sau ISFET:

1 – drenă; 2 – sursă; 3 – substrat de tip p;

4 – poartă metalică; 5 – izolator (Si_3N_4); 6 – contacte metalice.

Bibliografie

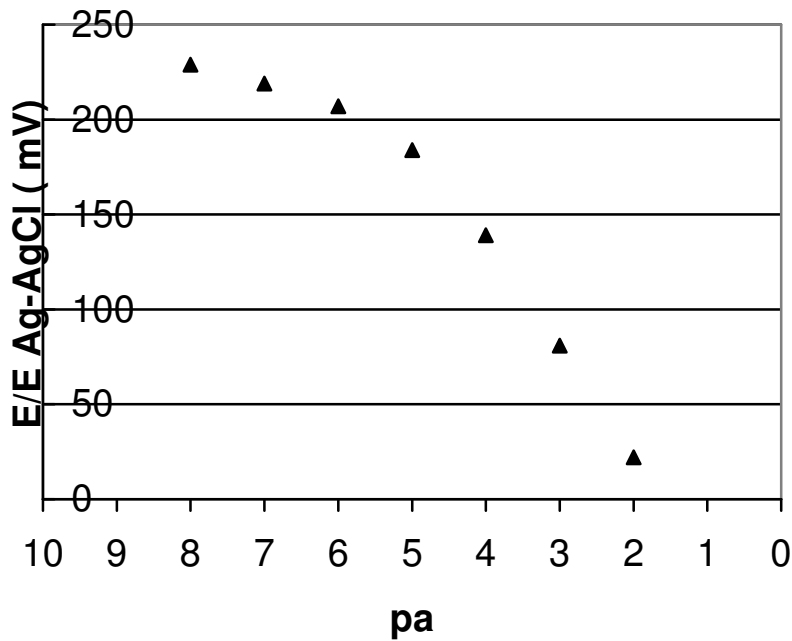
1. L. Oniciu, Liana Mureșan, *Electrochimie aplicată*, Presa Universitară Clujeană, Cluj-Napoca, 1998.
2. N. Vaszilcsin, Maria Nemeș, L. Oniciu, P. Ilea, *Electrochimie. Aplicații numerice*, Editura Politehnică, Timișoara, 1999.
3. L. Oniciu, P. Ilea, I. C. Popescu, *Electrochimie Tehnologică*, Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, 1995.
4. G. L. Turdean, S.E. Stanca, I. C. Popescu, Biosenzori amperometrici. Teorie și aplicații. Ed. Presa Universitară Clujeană, Cluj-Napoca, 2005.
5. I. C. Popescu, L. Mureșan, A. Nicoară, G. Turdeanu, P. Ilea, D. Gligor, *Lucrări practice de electrochimie*, Cluj Napoca, 2006

Exerciții

Incercuiți varianta corectă

1. Conform IUPAC , un senzor chimic este un dispozitiv care:
 - a) transformă marimile electrice în semnale acustice;
 - b) transformă informația chimică într-un semnal analitic util;
 - c) transformă semnalul electric într-o variație de concentrație.
2. Principiul de operare al senzorii electrochimici se bazează pe fenomenul de:
 - a) Refracție;
 - b) Formarea potențialului de electrod;
 - c) Fluorescența;
 - d) Electroliză cu reducerea sau oxidarea unor specii chimice;
 - e) Difuzia speciilor chimice în interiorul probei de analizat.
3. Varianta microelectronică a senzorilor potențiometrici este reprezentată de:
 - a) senzori gravimetrici
 - b) tranzistori cu efect de câmp chimic sensibili (TEC-CHEM)
 - c) termistori
 - d) tranzistori cu efect de câmp chimic sensibili (TEC-IS)
 - e) dispozitive ISFET
 - f) senzori de pH „in vivo”.
4. Senzorii conductometrici se bazează pe corelația dintre mărimea A și activitatea sau presiunea parțială a unei specii chimice. Mărimea A este:
 - a) rezistivitatea probei;
 - b) intensitatea curentului în regim difuziv;
 - c) potențialul electrodului indicatori față de un electrod de referință;
 - d) conductanța sistemului de analizat.
5. Membrana din structura unui senzor potențiometric are rolul de:
 - a) conferi rezistență senzorului;

- b) a împiedica transportul de masă dintre soluția de referință internă și proba de analizat;
- c) formare a potențialului de membrană;
- d) absorbție a interferențelor din probă.



La calibrarea unui electrod ion selectiv se înregistrează următoarele date:

pa ion	E/E Ag-Ag Cl (mV)
8	229
7	219
6	206
5	184
4	139
3	81
2	22

Sa se stabilească domeniul de răspuns liniar al electrodului si să se determine panta medie a acestuia. Care este sarcina ionului ?

În ce domeniu de activități este recomandabil a se efectua măsurători?