

УДК 53.082; 543.55

КИСЛОВА О.В.

Київський національний університет технологій та дизайну

ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СЕНСОРІВ РІЗНОГО ТИПУ

Мета. Дати характеристику сучасних електрохімічних сенсорів різного типу дії, порівняти принципи їх роботи, особливості застосування кожного типу сенсорів, узагальнити методи підвищення селективності та чутливості електродів.

Методика. Для досягнення мети дослідження застосовано метод вольтамперометрії з лінійним розгортанням потенціалу та метод циклічної вольтамперометрії.

Результати. В результаті проведеного дослідження охарактеризовано електрохімічні сенсори різних типів, проведено порівняння принципів їх роботи, переваг та недоліків, узагальнено шляхи вдосконалення.

Наукова новизна. Визначено напрями вдосконалення електрохімічних сенсорів, а саме: модифікація індикаторного електроду, застосування високоспецифічних йонних мембран, використання твердих електролітів, створення умов для підвищення чутливості приладів шляхом попереднього накопичення аналіту біля індикаторного електроду або на ньому.

Практична значимість. За результатами проведеної роботи доведено перспективність використання та подальшого розвитку електрохімічних сенсорів, що обумовлено їх суттєвими перевагами в порівнянні з іншими аналітичними методами: простотою проведення аналізу, високою селективністю та специфічністю, невисокою ціною сенсорів та легкістю їх обслуговування, можливістю проведення вимірювань в широкому діапазоні концентрацій та значною кількістю досліджуваних сполук.

Ключові слова: сенсори кондуктометричні, амперометричні, потенціометричні, вольтамперометричні.

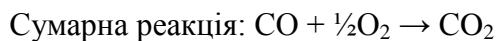
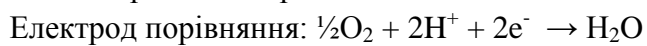
Вступ. Для моніторингу навколишнього середовища, розв'язання різних завдань хімії, біотехнології, фармації та медицини широко використовуються електрохімічні сенсори різного типу – пристрої, в яких аналітичний сигнал забезпечується протіканням електрохімічного процесу [1,2].

За допомогою електрохімічних сенсорів проводять кількісний та якісний аналіз газоподібних і рідких середовищ на вміст різних газів (O_2 , O_3 , H_2 , Cl_2 , H_2S , оксидів Нітрогену, Карбону, Сульфуру), значної кількості аніонів (нітрит-, нітрат-, фосфат-, карбонат-, галогенід-) та катіонів металів, широкого спектру біологічно-активних речовин. Головними перевагами цих приладів є: висока селективність, простота їх обслуговування, невисока ціна, відсутність необхідності попередньої підготовки проб, велика кількість вимірюваних компонентів. Застосування цих приладів обумовлено також можливістю визначення широкого діапазону концентрацій досліджуваних сполук: від високих значень у випадку викидів та витоків забруднюючих речовин до малих - в наномолярному діапазоні [1,2,3].

Постановка завдання. Охарактеризувати електрохімічні сенсори різних типів, порівняти принципи їх роботи, переваги та недоліки, узагальнити шляхи вдосконалення.

Результати дослідження. Найпростіший газовий електрохімічний сенсор складається з двох електродів – індикаторного та електрода порівняння [3]. Як *індикаторні електроди* використовують інертні (Pt, Pd, Au, Ag), хімічно активні (Cu, In, Sn), йоноселективні, а також електроди, модифіковані комплексними сполуками. Індикаторний електрод має відносно невеликі розміри. Площа поверхні електрода порівняння є набагато більшою, щоб запобігти перепаду потенціалу при протіканні струму. Електроди розташовані в пластиковому корпусі з вивідними контактами і каліброваним капілярним отвором для досліджуваного газу. Отвір закритий мембраною, що обмежує потік газу всередину сенсора до індикаторного електрода і відіграє роль дифузійного бар'єра [5]. Завдяки йому молекули кількісно вступають в електрохімічну реакцію на індикаторному електроді і, таким чином, дозволяють використовувати лінійну залежність струму від концентрації вимірюваного компонента.

Досліджувана молекула реагує з чутливим шаром безпосередньо на електроді або в приелектродному просторі. Наприклад, в сенсорі на чадний газ протікають такі електрохімічні реакції [5]:



Подальший розвиток конструкції електрохімічних сенсорів пов'язаний з використанням допоміжного електрода [2,3]. Він забезпечує протікання струму через комірку та необхідний для повної компенсації омичного падіння напруги на електроліті.

В електрохімічних сенсорах чутливим є елемент, який реагує на різні зміни в електрохімічній системі: різниці потенціалів або електропровідності, електричного струму або вольтамперної характеристики. Відповідно до форми інформаційного сигналу електрохімічні сенсори розділяють на кондуктометричні, імпедансні, потенціометричні, амперометричні, вольтамперометричні та хроноамперометричні [1,2].

Кондуктометричними є електрохімічні сенсори, у яких при зміні концентрації, заряду або складу йонів в досліджуваному розчині відповідно змінюється його електропровідність. У кондуктометричних сенсорах електропровідність вимірюють при змінному струмі. В такому режимі на електродах періодично відбувається зміна поляризації, завдяки чому тече стаціонарний змінний струм. Частотна залежність електропровідності сенсора може давати додаткову цінну інформацію про склад досліджуваного середовища. Промислово випускаються кондуктометри для визначення загальної мінералізації технічних і мінеральних вод, для контролю загальної якості питної, дистильованої, дейонізованої води та якості знесолення морської води, для визначення концентрації CO₂ в повітрі. Кондуктометричні біосенсори використовують також для визначення концентрації сечовини і

ацетилхоліну, реєстрації забруднень води антибіотиками, пестицидами, гіпохлоритом, ціанідами та іншими сполуками [1,3].

Імпедансні сенсори, що працюють на змінному струмі, реєструють зміну не тільки електропровідності, але і електричної ємності елемента. Вони застосовуються для оцінювання якості промислової та харчової продукції, рівня вологості, дослідження корозійних процесів, електроосадження.

Механізм дії імпедансних сенсорів з використанням наноматеріалів на основі благородних металів та вуглецевих нанотрубок пов'язаний з протіканням електрохімічних процесів та майже завжди супроводжується фізичною абсорбцією молекул досліджуваної речовини [6].

В **потенціометричних електрохімічних сенсорах** первинні інформаційні сигнали виникають у вигляді зміни електричного потенціалу, величина якого пов'язана з концентрацією йонів в розчині [1,7].

Для виміру потенціалу електрохімічної комірки необхідний нульовий струм. Практично така умова є недосяжною, оскільки сам процес вимірювання потенціалу передбачає наявність невеликого струму. Але оскільки сила струму знаходиться в мікроамперному діапазоні, то вона суттєво не впливає на рівноважний потенціал поверхні [8].

Потенціометричні сенсори засновані переважно на йоноселективних електродах, які високоспецифічно реагують на присутність йонів або молекул речовин в розчинах. Існують різні види йоноселективних електродів. Специфічне розпізнавання досягається завдяки хімічній реакції на поверхні сенсора з йоноселективною мембраною, що призводить до утворення міжфазного потенціалу. В потенціометричних сенсорах використовуються чотири типи мембран:

- 1) *скляні мембрани* селективні по відношенню до таких йонів, як H^+ , Na^+ і NH_4^+ ;
- 2) *мембрани з малорозчинних неорганічних солей*, наприклад LaF_3 , або диски з спресованого порошку неорганічної солі чи суміші солей, наприклад, $Ag_2S/AgCl$. Ці мембрани селективні по відношенню до таких йонів, як F^- , S^{2-} і Cl^- ;
- 3) *полімерні мембрани з імобілізованими йонофорами*. У цих мембранах йоноселективні комплексоутворюючі сполуки або йонообмінники імобілізовані в полімерній матриці, наприклад, в полівінілхлоридній;
- 4) *мембрани з імобілізованими в гелі або хімічно зв'язаними з гелем ферментами*. В мембранах цього типу використовуються високоспецифічні реакції, що каталізуються ферментами [2,3].

В **амперометричних електрохімічних сенсорах** зміна концентрації або складу йонів в досліджуваному розчині викликає зміну струму, що протікає через електрохімічний елемент, як функції прикладеного потенціалу, оскільки речовини окиснюються або відновлюються при певному значенні потенціалу. Стаціонарне значення струму пропорційно концентрації йонів в досліджуваному розчині. Це відрізняє амперометричні сенсори від потенціометричних, в яких різниця потенціалів пропорційна логарифму концентрації. Лінійність дозволяє точніше визначати концентрацію йонів в досліджуваному розчині, хоча і звужує динамічний діапазон вимірювань. У цьому амперометричні сенсори суттєво поступаються

потенціометричним. Чутливість амперометричних електрохімічних сенсорів, як правило, вище потенціометричних [9,10].

Селективність амперометричних хімічних сенсорів визначається, головним чином, природою матеріалу поверхні електрода і величиною потенціалу проходження електрохімічної реакції за участю аналізованого компонента. Для підвищення селективності поверхню хімічних сенсорів модифікують за допомогою спеціальних сполук, які здійснюють перенесення електронів між електродом і досліджуваним компонентом. Модифікація електродів також подовжує термін їх служби. Широко використовуються амперометричні сенсори на основні забруднюючі компоненти повітря, такі як CO, NO, NO₂, SO₂, H₂S, Cl₂, NH₃ [1, 11].

Одним з варіантів амперометричних сенсорів є **кулонометричні сенсори**, в яких електричний струм, що протікає через електрохімічну комірку, інтегрується протягом певного проміжку часу і вимірюється сумарний електричний заряд. В кулонометричних сенсорах використовують електроди з великою площею поверхні для повного перетворення електроактивної речовини [1,3].

Кулонометричні сенсори застосовують для контролю промислових викидів у вигляді проточних систем. Потік проби з постійною швидкістю вводять у електролізер, де створено умови для кількісного перетворення досліджуваної речовини. Концентрація сполуки визначається струмом електролізу і швидкістю потоку проби [1]. Кулонометричні сенсори також широко використовуються для повсякденного виміру рівня цукру в крові людини [3].

Електрохімічні сенсори, в яких інформацію отримують, вимірюючи і аналізуючи вольтамперну характеристику електрохімічної системи або динаміку зміни струму, називають відповідно вольтамперометричними і хроноамперометричними [4, 12].

Різні варіанти **вольтамперометричних сенсорів** відрізняються видом вимірювальних електродів, складом електроліту, використанням різних модифікаторів, алгоритмами зміни прикладеного до електрохімічної комірки напруги, використанням електрода порівняння, способами виміру і формування вихідних сигналів.

Якщо до електродів електрохімічного елемента прикласти зовнішню напругу, що перевищує величину їх електродного потенціалу, динамічна рівновага між прямою і зворотною хімічними реакціями біля електродів порушується, і через елемент починає протікати електричний струм, який швидко зменшується з часом. Це обумовлено тим, що йони, які знаходяться поблизу електрода, вступають в хімічну реакцію і їх концентрація швидко зменшується і стає значно нижчою, ніж в основному об'ємі електроліту. Через зменшення концентрації йонів біля електрода зменшуються швидкість реакції і зумовлений нею електричний струм [2].

Статичну вольтамперну характеристику, яка відображає склад досліджуваного розчину, знімають, прикладаючи до електродів зростаючу зовнішню напругу і вимірюючи протікаючий струм. При поступовому підвищенні потенціалу на індикаторному електроді в електродну хімічну реакцію вступають спочатку йони з найменшим значенням електрохімічного потенціалу. Це викликає зростання струму. За значеннями потенціалів, при яких спостерігається зростання струму, можна ідентифікувати наявні в розчині йони. Висота піків струму свідчить про концентрацію

відповідних видів йонів у розчині, оскільки електродна реакція протікає інтенсивніше при підвищеній концентрації [12, 13].

При тривалому використанні індикаторного електрода в вольтамперометричних сенсорах на ньому поступово накопичуються продукти електролізу, які змінюють результати вимірювань. Щоб позбутися цього, застосовують індикаторні електроди з рідкого металу. Найчастіше це чиста ртуть або амальгама, вміщена в скляний капіляр, з якого під дією сили тяжіння відбувається періодичне витікання ртуті і автоматичне оновлення поверхні електрода. Цей різновид вольтамперометрії з застосуванням ртутного крапельного електрода відомий як *полярографія* [1, 4].

Майже у всіх варіантах вольтамперометрії чутливість можна додатково підвищити (до 10^{-9} - 10^{-10} моль/л), стимулюючи різними методами попереднє накопичення аналіту біля індикаторного електрода або на ньому [14].

У випадку *вольтамперометрії з лінійним розгортанням* потенціалу прикладена до електродів напруга лінійно зростає з часом від одного заданого значення до іншого і відслідковуються зміни струму. Завдяки прискоренню процесу і можливості диференціювати одержуваний сигнал за часом вдається підвищити чутливість методу до 10^{-6} моль/л [13].

У методі *циклічної вольтамперометрії* прикладена до електродів напруга спочатку лінійно наростає, а після досягнення максимального значення - лінійно убуває до вихідного значення. Форма циклічної вольтамперограми залежить від усіх факторів, що визначають кінетику електрохімічних процесів в досліджуваному розчині та дозволяють вивчати механізм електродних процесів. Сенсори цього типу застосовуються в гальванотехніці для визначення рівня органічних домішок, контролю процесів промислової обробки поверхонь для друкованих плат, напівпровідників [15].

Тривають дослідження, спрямовані на мініатюризацію електродів [16, 17]. З цією метою продовжують розробляти конструкції без внутрішнього водного розчину – так звані твердоконтактні електроди. Стабілізація електричного потенціалу таких електродів досягається за допомогою проміжного шару зі змішаною електронно-йонною провідністю, який розміщується між електронним провідником та йоноселективною мембраною (йонним провідником). Проміжним шаром найчастіше є електропровідні полімери: полі-3,4-етилendioкситіофен, поліанілін, поліпірол, поліакрил. Іншим напрямком розробок є застосування електродів на основі просторово-впорядкованого графіту (електронний провідник). Припускають, що велика поверхня контакту завдяки наявності пор забезпечує стабільність електродного потенціалу. Широко розповсюджені твердоконтактні електроди для вимірювання рН розчинів, концентрації різних газів [15, 17].

Висновки. Використання електрохімічних сенсорів, в основі яких лежать різні процеси, пов'язані з протіканням електрохімічних реакцій, набуло значного розповсюдження. Це обумовлено рядом чинників: невисокою ціною, зручністю у використанні, високою специфічністю, широким спектром досліджуваних речовин, можливістю проведення експрес-аналізів без попередньої підготовки проб, можливістю визначення концентрацій як в мілімолярному, так і в наномолярному діапазонах. Ці фактори роблять перспективним подальший розвиток електрохімічних сенсорів.

Список використаної літератури

1. Чвірук В. П. Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ / В. Г. Чвірук, С. Г. Поляков, Ю. С. Герасименко. – К.: Академперіодика, 2007. – 323 с.
2. Yogeswaran U., Chen S. A Review on the Electrochemical Sensors and Biosensors. Composed of Nanowires as Sensing Material // *Sensors*. – 2008. – № 8. – P. 290-313.
3. Bakker E., Qin Y. Electrochemical Sensors // *Electrochemistry Communications*. – 2014. – V. 38. – P. 86-90.
4. Privett B., Shin J., Schoenfisch M. Electrochemical Sensors: A Powerful Tool in Analytical Chemistry // *Anal. Chem.* – 2008. – V.80. – №12. – P. 4499-4517
5. Ankara Z. Low power virtual sensor array based on a micromachined gas sensor for fast discrimination between H₂, CO and relative humidity // *Sensors and Actuators*. – 2004. – V. 100. – № 1-2. – P. 240-245.
6. Suni I. Impedance methods for electrochemical sensors using nanomaterials // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2008. – Vol.27. – № 7. – P.604-611.
7. Bakker E., Pretsch E. Potentiometric sensors for trace-level analysis // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2005. – Vol.24. – № 3. – P.199-207.
8. Dunst K., Jasinski G., Jasinski P. Potentiometric oxygen sensor with solid state reference electrode // *Metrology and Measurement Systems*. – 2014. – Vol.21. – № 2. – P. 205-216.
9. Ono M. Reaction analysis on sensing electrode of amperometric NO₂ sensor based on sodium ion conductor by using chronopotentiometry // *Sensors and Actuators B*. – 2001. – Vol.77. – № 1-2. – P.78-83.
10. Zhang, X.L.; Wang, J.X.; Wang, Z.; Wang, S.C. Improvement of amperometric sensor used for determination of nitrate with polypyrrole nanowires modified electrode // *Sensors*. – 2005. – № 5. – P.580-593.
11. Katulski R. Mobile Monitoring System For Gaseous Air Pollution // *Metrology and Measurement Systems*. – 2009. – Vol. XVI. – № 4. – P. 667-682.
12. D.Rajawat, N.Kumar, S.Satsangee. Trace determination of cadmium in water using anodic stripping voltammetry at a carbon paste electrode modified with coconut shell powder // *J. of Analytical Science and Technology*. – 2014. – № 5:19. – P. 720-729.
13. Zhu N., Chang Z., He P., Fang Y. Electrochemically fabricated polyaniline nanowires-modified electrode for voltammetric detection of DNA hybridization // *Electrochim. Acta*. – 2006. – № 51. – P. 3758-3762.
14. Chen S.; Chzo W. Simultaneous voltammetric detection of dopamine and ascorbic acid using didodecyldimethylammonium bromide (DDAB) film-modified electrodes // *J. Electroanal. Chem.* – 2006. – Vol. 587. – P. 226-234.
15. G.Jasinski, P.Jasinski. Solid electrolyte gas sensors based on cyclic voltammetry with one active electrode// *IOP Conf. Serles: Materials Science and Engineering*, – 2011. – 18. – P.1-4.
16. Vaseashta A.; Dimova-Malinovska D. Nanostructured and nanoscale devices, sensors and detectors // *Sci. Tech. Adv. Mat.* – 2005. – № 6. – P. 312-318.

17. Maskell W. Inorganic solid state chemically sensitive devices: electrochemical oxygen gas sensors // Energy Technology. Chemical engineering transactions. – 2012. – Vol. 30. – P. 20-627.

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ РАЗНОГО ТИПА

КИСЛОВА О.В.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Охарактеризовать современные электрохимические сенсоры различного типа действия, сравнить принципы их работы, особенности применения каждого типа сенсоров, обобщить методы повышения селективности и чувствительности электродов.

Методика. Для достижения цели исследования использовано метод вольтамперометрии с линейным разворачиванием потенциала, а также метод циклической вольтамперометрии.

Результаты. В результате проведенного исследования охарактеризовано электрохимические сенсоры разных типов, проведено сравнение принципов их работы, преимуществ и недостатков, обобщено способы усовершенствования.

Научная новизна. Определены направления усовершенствования электрохимических сенсоров, а именно: модификация индикаторного электрода, применения высокоспецифичных ионных мембран, использование твердых электролитов, создание условий для повышения чувствительности приборов путем предварительного накопления аналита у индикаторного электрода или на нем.

Практическая значимость. За результатами проведенной работы доказана перспективность использования и развития электрохимических сенсоров, что обусловлено их существенными преимуществами по сравнению с другими аналитическими методами: простотой проведения анализа, высокой селективностью и специфичностью, невысокой ценой сенсоров и легкостью их обслуживания, возможностью проведения измерений в широком диапазоне концентраций и значительным количеством исследуемых соединений.

Ключевые слова: *сенсоры кондуктометрические, амперометрические, потенциометрические, вольтамперометрические.*

DEVELOPMENT TRENDS OF DIFFERENT TYPES OF ELECTROCHEMICAL SENSORS

KYSLOVA O.

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. To characterize modern electrochemical sensors of different action types, compare the principles of their work, especially the use of each type of sensor, summarize methods to improve selectivity and sensitivity of the electrodes.

Methodology. In order to achieve the aim of the research two methods – voltamperometry method with potential linear deployment and cycle voltamperometry method – were used.

Findings. As a result of the research performed electrochemical sensors of different types are characterized, working principles, advantages and disadvantages of their functioning are compared as well as methods of their improvement are generalized.

Originality. The main directions of electrochemical sensors improvement are determined – indicator electrode modification, implementation of the highly specific ionic membranes using solid electrolytes, creation of the conditions of the instrument sensitivity increase by the previous analite accumulation nearby the indicator electrode or on it.

Practical value. The prospects of the use and further development of electrochemical sensors due to their significant advantages over other analytical methods are determined: ease of analysis, high selectivity and specificity, low cost and ease of service, the ability to perform measurements in a wide range of concentrations and a significant number of the compounds.

Keywords: *electrochemical sensors, conductometric, amperometric, potentiometric, voltamperometric.*