

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

Klasyfikacja i przegląd metod elektroanalitycznych i sensorów chemicznych

Overview and classification of electroanalytical methods and chemical sensors

Karolina Greń, Małgorzata Dziubaniuk

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

ABSTRAKT: W niniejszej pracy opisano wybrane metody elektroanalityczne i sensory chemiczne. Artykuł obejmuje przegląd najpowszechniejszych metod elektroanalitycznych takich jak: konduktometria, amperometria, elektrogravimetria i potencjometria ze szczególnym uwzględnieniem kryteriów ich podziału. Wybrane metody elektroanalityczne zostały omówione pod kątem mechanizmu działania, wad i zalet. W pracy przedstawiono również budowę, mechanizm działania oraz rodzaje i parametry sensorów chemicznych.

ABSTRACT: This paper describes selected electroanalytical methods and chemical sensors. The article illustrates an overview of the most common electroanalytical methods such as conductometry, amperometry, electrogravimetry and potentiometry, and points out methods for classifying electroanalytical methods. Selected electroanalytical methods are discussed in terms of mechanism of operation, advantages, and disadvantages. The paper presents the structure, mechanism of operation and types and characteristics of chemical sensors.

Słowa kluczowe: metody elektroanalityczne, sensory chemiczne, podział metod elektroanalitycznych, podział sensorów chemicznych, parametry sensorów chemicznych

1. Wstęp

Metody elektroanalityczne odgrywają ważną rolę w wielu dziedzinach życia. Znajdują szerokie zastosowanie w chemii, farmacji, medycynie, przemyśle spożywczym, rolnictwie, naukach środowiskowych i wielu innych. Współczesne układy pomiarowe wykorzystujące powyższe metody są niezawodne i szybkie w działaniu oraz łatwe w obsłudze, co pozwoliło na ich komercjalizację i poszerzyło grono użytkowników w wielu branżach [1,2].

Sensory chemiczne są urządzeniami, które generują selektywną odpowiedź w wyniku reakcji z dedykowaną lub oznaczaną substancją zwaną analitem. Sensory chemiczne mogą w zależności od konstrukcji być stosowane zarówno w analizach składu faz gazowych jak i ciekłych. Wytwarzają wówczas mierzalny, użyteczny sygnał nawet przy niskich stężeniach analitu [3].

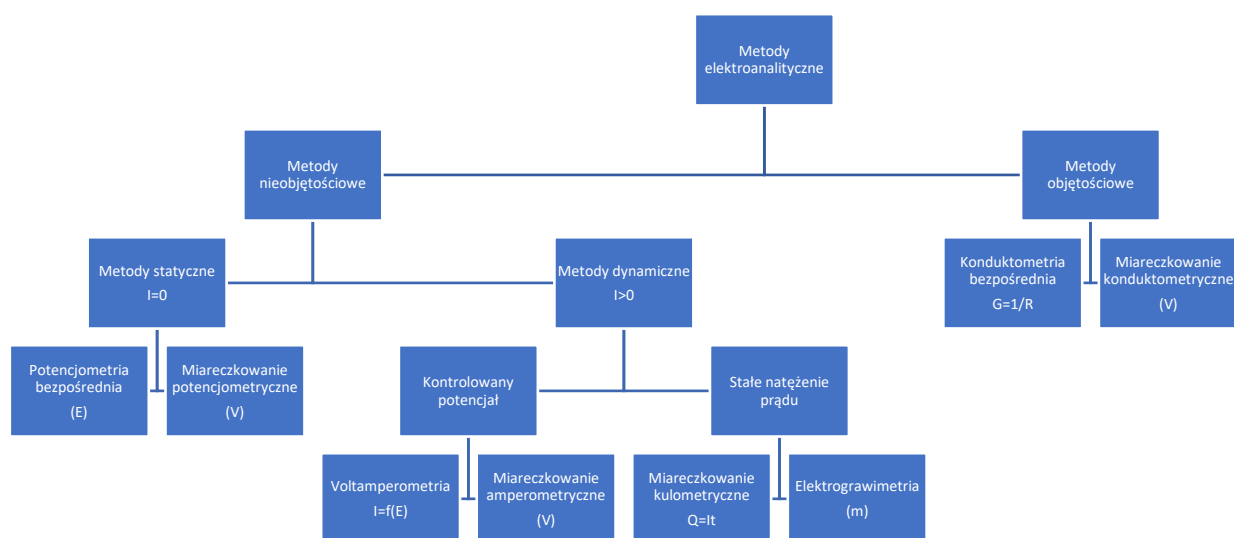
2. Klasyfikacja metod elektroanalitycznych

Metody elektroanalityczne mogą być klasyfikowane na wiele sposobów. Najprościej można podzielić je na metody objętościowe, wśród których wyróżniamy konduktometrię bezpośrednią, miareczkowanie konduktometryczne oraz metody nieobjętościowe, które z kolei dzielą się na metody statyczne i dynamiczne. Metody statyczne to te, w których podczas pomiaru nie płynie prąd w obwodzie pomiarowym (natężenie prądu jest równe zero). Zaliczamy do nich potencjometrię bezpośrednią i miareczkowanie potencjometryczne. Metody dynamiczne przy niezerowym natężeniu prądu dzielą się na metody z kontrolowanym potencjałem (np. woltamperometria, miareczkowanie amperometryczne) oraz z kontrolowanym natężeniem prądu (np. miareczkowanie kulometryczne, elektrogravimetria). Przykładowy sposób klasyfikacji metod elektroanalitycznych przedstawiony jest na **Rysunku 1**. Ogólnie można powiedzieć, iż metody elektroanalityczne bazują na pomiarze konkretnej właściwości elektrycznej, podczas gdy pozostałe parametry utrzymywane są na stałym

poziomie. Ponadto dodatkowym kryterium klasyfikacji metod elektroanalitycznych jest sposób, w jaki zachodzi transport masy (dyfuzja, konwekcja, migracja).

Alternatywnie stosowany jest podział metod elektroanalitycznych na metody bezpośrednie oraz te, które oparte są na miareczkowaniu. W metodach bezpośrednich nie zachodzi żadna przemiana chemiczna lub zachodzi w stopniu bardzo niewielkim, niemającym wpływu na sygnał, natomiast wartość mierzonej właściwości elektrycznej bezpośrednio zależy od stężenia analitu. W metodach miareczkowych wykorzystuje się fakt, iż między titrantem a analitem zachodzi reakcja chemiczna w sposób stechiometryczny co umożliwi określenie punktu końcowego miareczkowania [4].

Badania z wykorzystaniem metod elektroanalitycznych można przeprowadzać tylko wtedy, gdy ośrodek pomiędzy dwiema elektrodami tworzy obwód elektryczny o wystarczającej przewodności [5].



Rysunek 1. Klasyfikacja metod elektroanalitycznych z uwzględnieniem rodzaju sygnału (I = natężenie prądu, E =potencjał, R = oporność, G =przewodnictwo, V -objętość titranta, Q -ładunek, m -masa analitu, t -czas reakcji).

3. Przegląd wybranych metod elektroanalitycznych

3.1. Potencjometria

Potencjometria to technika elektroanalityczna, która polega na pomiarze różnicy potencjałów między elektrodami podczas zerowego przepływu prądu. Technika ta jest wykorzystywana na dwa sposoby. W pierwszym zwanym potencjometrią bezpośrednią wykorzystuje się pojedynczy pomiar potencjału. Drugą techniką jest miareczkowanie potencjometryczne, które wymaga przeprowadzenia serii pomiarów.

3.1.1. Potencjometria bezpośrednia

W technice tej dokonuje się pomiaru różnicy potencjałów pomiędzy elektrodami zanurzonymi w badanym roztworze. Elektrody te wraz z roztworem stanowią tzw. półogniwa. Dwa półogniwa połączone mostkiem elektrolitycznym oraz podłączone do obwodu zewnętrznego tworzą ogniwo galwaniczne. W technice tej układ projektuje się tak, aby jedna z elektrod posiadała stałą wartość potencjału. Elektroda ta nosi nazwę elektrody odniesienia. Potencjał drugiej elektrody (tzw. elektroda pracująca) zmienia się wraz z aktywnością chemiczną roztworu a co za tym idzie wraz ze stężeniem

analizowanego składnika. Zależność potencjału elektrycznego E elektrody pracującej od stężenia analitu określone jest równaniem Nernsta (1):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{utl}]}{[\text{red}]} \quad (1)$$

gdzie E^0 -standardowy potencjał elektrody, R -uniwersalna stała gazowa, T -temperatura bezwzględna, n -liczba elektronów biorących udział w reakcji elektrodowej danego ogniwa, F -stała Faradaya, $[\text{utl}]$ -stężenie molowe formy utlenionej analitu, $[\text{red}]$ -stężenie formy zredukowanej analitu.

Stężenie roztworu określa się przez przygotowanie wykresu krzywej kalibracyjnej, na którym przedstawiona jest siła elektromotoryczna ogniwa w funkcji logarytmu stężenia roztworu. Istotnym elementem pomiaru jest dobór elektrody wskaźnikowej. Musi ona selektywnie wykrywać jony. Elektrody tego typu są określane mianem elektrod jonoselektywnych. Siła elektromotoryczna ogniwa (E_G) wyrażona jest równaniem:

$$E_G = (E_W - E_O) + E_C, \quad (2)$$

gdzie E_W -potencjał półogniwa elektrody wskaźnikowej, E_O -potencjał półogniwa elektrody odniesienia, E_C -potencjał cieczy pomiędzy elektrolitami.

Przykładem urządzenia wykorzystującego powyższą metodę jest pH-metr, w którym mierzy się różnicę potencjałów między szklaną elektrodą z membraną jonoselektywną a elektrodą odniesienia.

3.1.2. Miareczkowanie potencjometryczne

Miareczkowanie potencjometryczne jest najczęściej wykorzystywaną techniką potencjometryczną. Układ pomiarowy analogicznie jak dla miareczkowania bezpośredniego składa się z elektrody odniesienia i elektrody wskaźnikowej, które zanurzone są w badanym roztworze. Potencjał ogniwa jest funkcją objętości dodanego titranta. Podczas procedury miareczkowania potencjał elektrody odniesienia jest stały natomiast zmienia się potencjał elektrody wskaźnikowej. Na podstawie objętości titranta, dla której układ osiąga punkt równoważnikowy wyznaczana jest początkowa ilość analitu obecna w badanej próbce. Punkt równoważnikowy jest wykrywany przez skokową zmianę potencjału. W celu określenia tego punktu stosuje się metodę stycznej lub pierwszej pochodnej. Rzadziej wykorzystywana jest metoda drugiej pochodnej [4].

3.2. Amperometria

Amperometria polega na rejestracji zależności natężenia prądu od stężenia substancji oznaczanej. Nazwa powyższej metody pochodzi od jednostki natężenia prądu elektrycznego, ampera. W metodzie tej pomiar natężenia prądu dokonywany jest podczas utrzymywania stałego napięcia pomiędzy elektrodami. Natężenie prądu zależy zarówno od właściwości chemicznych jak i fizycznych próbki. Amperometrię wykorzystuje się najczęściej podczas miareczkowania amperometrycznego. W tym przypadku natężenie prądu, który przepływa przez badany roztwór przy zadanym napięciu jest mierzony jako funkcja objętości dodanego titranta. Zarejestrowane zależności stanowią fragmenty linii prostych o różnych współczynnikach kierunkowych przed i po osiągnięciu punktu równoważnikowego. Punkt równoważnikowy wyznaczony jest jako punkt przecięcia ekstrapolowanych fragmentów prostych, dla którego odczytuje się objętość titranta. Znając stężenie titranta, zakładając stechiometryczne zajście reakcji między titrantem a analitem możliwe jest obliczenie początkowego stężenia analitu w badanym roztworze [4,6].

Miareczkowanie amperometryczne jest metodą dokładną. Dużą jej zaletą jest fakt, że może być ona wykorzystana nawet w przypadku substancji małoaktywnych.

3.3. Elektrogravimetria

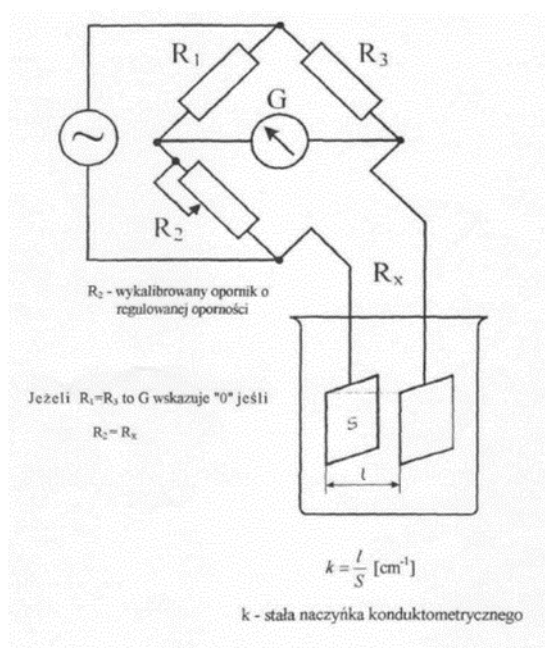
Pochodząca z XIX wieku metoda elektrogravimetryczna polega na redukcji potencjału roztworu soli metalu w ogniwie galwanicznym. Redukcja jonów oznaczanego metalu zachodzi na elektrodzie pracującej. Na podstawie zmierzonej masy metalu wydzielonego na niniejszej elektrodzie można określić zawartość metalu w badanym roztworze.

Metoda ta dobrze sprawdza się w analizie nieskomplikowanej matrycy np. podczas oznaczania stężenia jednego pierwiastka w roztworze. Należy pamiętać, aby odpowiednio dobierać potencjał elektrody do analizowanego metalu. Potencjał ten można wyznaczyć na podstawie równania Nernsta (1).

Analiza przy pomocy powyższej techniki wymaga przeprowadzenia wielu czynności manualnych, ponieważ produkt reakcji musi zostać wysuszony a następnie zważony. Z racji, iż osadzanie metalu zachodzi na elektrodzie, powierzchnia jej musi być odpowiednio przygotowana, tak aby zapewniona była dobra adhezja pomiędzy osadem, a powierzchnią elektrody. Parametry procesu takie jak temperatura czy gęstość prądu również wpływają na własności osadu [4].

3.4. Konduktometria

Konduktometria opiera się na badaniu przewodnictwa elektrycznego lub oporu roztworu, który znajduje się pomiędzy dwiema elektrodami. Podczas analizy stosowane jest napięcie zmienne o częstotliwości nie większej niż 10^3 Hz. W metodzie wykorzystywany jest prąd zmienny ze względu na to, iż prąd stały mógłby spolaryzować elektrody. Wartość przewodnictwa jest funkcją stężenia jonów w roztworze. Opór ogniwa zależy od prędkości jonów i ich stężenia. Przewodność elektrolitu, jest odwrotnością oporu i jest wielkością proporcjonalną do stężenia elektrolitu.



Rysunek 2. Schemat układu pomiarowego stosowanego w konduktometrii [7].

Technika ta cechuje się prostotą. Do jej głównych wad należy słaba selektywność, ze względu na to, że przewodność jest wielkością addytywną, w związku z czym zależy ona od stężenia wszystkich jonów w roztworze. W metodzie tej można zastosować mostek Wheatstona (**Rysunek 2**). Obecnie jednak zastępuje się go wzmacniaczami operacyjnymi, które konwertują sygnał napięciowy na przewodnictwo bądź też automatycznymi konduktometrami. Zastosowanie tych urządzeń wpływa na

zwiększenie czułości układu pomiarowego [7]. Na jakość odpowiedzi wpływa zastosowana częstotliwość, przewodność i geometria naczynka konduktometrycznego. Uzyskane krzywe mają przebieg charakterystyczny do danego typu miareczkowania [2,4,6].

4. Sensory chemiczne

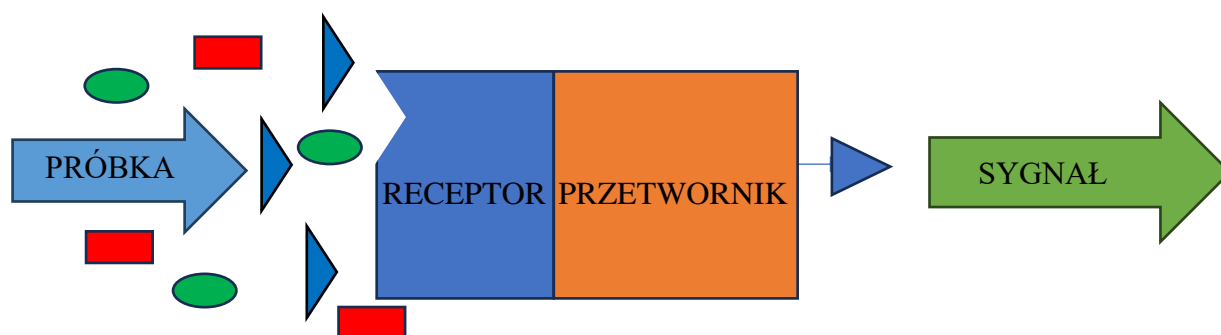
4.1. Mechanizm działania

Czujniki chemiczne składają się z dwóch głównych elementów to jest materiału czujnikowego (receptora) i przetwornika. Materiał czujnikowy jest odpowiedzialny za interakcję z badanym analitem. W konsekwencji następuje zmiana mierzalnej właściwości receptora np. przewodności elektrycznej. W kolejnym kroku przetwornik konwertuje sygnał pochodzący od receptora na sygnał użyteczny analitycznie i łatwy w interpretacji [3].

Materiał czujnikowy to w wielu przypadkach cienka warstwa, która jest w sposób selektywny oddziaływać z cząsteczkami analitu. Po pewnym czasie od wystąpienia zmiany stężenia analitu w próbce (jest to tzw. czas odpowiedzi) zostaje osiągnięty stan równowagi chemicznej. Warstwa receptorowa powinna selektywnie reagować na analit. Takie zjawisko określane jest mianem rozpoznawania molekularnego. Warstwy receptorowe czujników chemicznych wchodzi w interakcję z analitem poprzez reakcje adsorpcji, wymiany jonowej lub ekstrakcji ciecz-ciecz, jednak najczęściej wykorzystywane są zjawiska zachodzące na powierzchni granicy faz pomiędzy analitem, a powierzchnią materiału czujnikowego.

Zadaniem przetwornika jest przekształcenie nieelektrycznej odpowiedzi na wielkość elektryczną w postaci napięcia, natężenia prądu bądź rezystancji. Obecnie sygnały przetwarzane są prawie wyłącznie elektronicznie.

Mechanizm działania sensorów często określane jest mianem modelu klucza i zamka, gdzie warstwa receptorowa jest zamkiem, który otwierany jest przez klucz-analit [8].



Rysunek 3. Schemat działania sensora chemicznego.

4.2. Rodzaje czujników chemicznych

Czujniki chemiczne można podzielić na wiele typów w zależności od zasady ich działania, między innymi możemy wyróżnić czujniki:

- elektrochemiczne,
- masowe,
- optyczne,
- magnetyczne,
- termiczne.

Zasada działania czujnika elektrochemicznego zależy od rodzaju efektów towarzyszących reakcjom elektrochemicznym zachodzącym pomiędzy cząsteczkami analitu i receptorem czujnika. Sensory masowe mierzą zmiany masy spowodowane na przykład przez adsorpcję lub desorpcję

podczas reakcji z analitem. Czujniki optyczne opierają się na pomiarach zmian właściwości optycznych takich jak barwa, transmitancja, widma absorpcyjne lub emisyjne. Zasada działania sensorów magnetycznych polega na rejestracji zmian właściwości magnetycznych powstałych podczas adsorpcji analitu. Czujniki termiczne bazują na pomiarach ciepła, które jest generowane lub pochłaniane podczas reakcji między analitem a powierzchnią receptora.

Czujniki można również sklasyfikować w zależności od wielkości, która jest dzięki nim analizowana to jest biorąc pod uwagę, czy oznaczane są składniki próbki np. jony, związki chemiczne czy też wielkości fizykochemiczne np. wilgotność, ciśnienie, przepływ płynów.

Aktualnie coraz większą grupę wśród czujników chemicznych stanowią sensory półprzewodnikowe. Stopień ich skomplikowania może być różny w zależności od zastosowania.

Ważną grupą wśród sensorów są biosensory, czyli czujniki składające się z części biologicznej i części receptorowej. Dla tej grupy urządzeń jako materiał czujnikowy wykorzystuje się często żywe tkanki czy enzymy [9].

4.3. Charakterystyka sensorów chemicznych

Doboru czujników pod kątem charakterystyk dokonuje się na podstawie konkretnych wymogów aplikacyjnych. Do najważniejszych parametrów pracy czujników chemicznych zaliczyć należy:

- selektywność
- czułość
- granicę wykrywalności
- czas odpowiedzi
- powtarzalność [10].

Czujniki chemiczne działają poprzez szybką reakcję na obecność lub zmianę stężenia analitu na granicy faz pomiędzy próbką a częścią receptorową czujnika. Czujnik powinien być przede wszystkim selektywny w stosunku do analitu, to znaczy musi pozostać niewrażliwy na inne, często podobne substancje chemiczne, które mogą być obecne w matrycy próbki. Substancje te są określane mianem indyferentów. Ze względu na często wysokie koszty rozwiązań stosowane są kompromisy, które ograniczają zastosowanie danych czujników w konkretnym urządzeniu.

Czułość jest zdefiniowana jako stosunek zmiany sygnału do zmiany stężenia analitu w próbce. Wysoka czułość umożliwia wykrywanie niskich stężeń analitów. Właściwość ta jest kluczowa dla wielu zastosowań przede wszystkim w diagnostyce medycznej, ale również w monitorowaniu środowiska.

Granica wykrywalności jest parametrem definiowanym jako najniższe stężenie analitu, które może zostać zmierzone przy użyciu danego sensora w sposób wiarygodny. Wartość ta często jest określana jako sygnał pochodzący od analitu, który jest różny od szumu tła pomiarowego.

Czas reakcji wskazuje jak szybko czujnik może wykryć zmiany stężenia analitu i na nie zareagować odpowiednią zmianą sygnału użytecznego. Krótszy czas reakcji jest pożądanym w momencie, gdy czujnik wykorzystywany jest do analiz w czasie rzeczywistym i ma wpływ na sterowanie procesami.

Powtarzalność to cecha wykazująca spójność odpowiedzi czujnika po wystawieniu na działanie tego samego stężenia analitu w identycznych warunkach. Powtarzalne czujniki zapewniają rzetelne i powtarzalne pomiary [11].

5. Podsumowanie

Metody elektroanalityczne oraz sensory chemiczne stanowią mocny filar chemii analitycznej i nauk pokrewnych. Są nieodzownymi narzędziami silnie rozwijającej się nauki. Znajdują liczne zastosowania w wielu dziedzinach życia od nauk środowiskowych po zastosowania w przemyśle i diagnostyce medycznej.

Źródło finansowania

Praca finansowana z subwencji statutowej Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie (nr grantu 16.16.160.557)

Literatura

- [1] F.Scholz, *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*, Springer Science & Business Media, Berlin, 2010
- [2] S. A. Ozkan, J. Kauffmann, P. Zuman, *Electroanalytical Method Validation in Pharmaceutical Analysis and Their Applications*, *Electroanalysis in Biomedical and Pharmaceutical Sciences*, Springer Science & Business Media, Berlin, 2015
- [3] F. Faridbod, M. R. Ganjali, M. Hosseini, *12 - Lanthanide materials as chemosensors*, *Lanthanide-Based Multifunctional Materials*, Elsevier, 2018,
- [4] <https://www.scribd.com/document/659935093/Unit-1> (odwiedzono 29.04.2024)
- [5] N. K. Bakirhan, S. A. Ozkan, *Quantum Dots as a New Generation Nanomaterials and Their Electrochemical Applications in Pharmaceutical Industry*, *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*, Elsevier, 2018
- [6] Praca zbiorowa pod redakcją Alicji Wiory, *Przemysłowe pomiary wielkości fizycznych i chemicznych*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2020
- [7] Materiały dydaktyczne, *Konduktometria*, Politechnika Rzeszowska (odwiedzono 21.04.2024)
- [8] https://nano-bio.ehu.es/files/chemical_sensors1.doc_definitivo.pdf (odwiedzono 22.04.2024)
- [9] M. Mittal, S. Sardar, A. Jana, Chapter 7 - Nanofabrication techniques for semiconductor chemical sensors, In *Micro and Nano Technologies*, *Handbook of Nanomaterials for Sensing Applications*, Elsevier, 2021
- [10] *Expanding the Vision of Sensor Materials*, National Academic Press, Washington, 1995
- [11] W. Skoczyński, *Podstawowe charakterystyki sensorów, napędy i sterowanie*