

REALIZĂRI IN DOMENIUL SENZORILOR ELECTROCHIMICI

Prof.dr.ing. Gheorghe Gutt
 Universitatea "Ștefan cel Mare" Suceava
 Prof.dr.ing Sonia Gutt
 Universitatea "Ștefan cel Mare" Suceava

Rezumat

În lucrare sunt prezentați senzori electrochimici din ultima generație rezultați din diversificarea aplicațiilor tranzistorului cu efect de câmp și a celulelor electrochimice cu electrolit solid. Descoperirea posibilității depunerii pe grila de comandă a diferitelor substanțe sensibile la schimb electronic a făcut posibilă realizarea unei noi generații de senzori electrochimici pentru măsurarea pH-ului, a fenomenelor enzimatic, a gradului de transformare în reacții, a schimbului ionic ș.a. Senzorii speciali cu electrolit solid au deschis o nouă cale în analiza gazelor.

Kurzfassung

In der Arbeit werden elektrochemische Sensoren aus der letzten Generation die aus der Vielfalt der Anwendungen des Feldefekttransistors sowie aus der Diversifizierung der elektrochemischen Zellen mit Festelektrolyt entstanden sind. Die Entdeckung der Möglichkeit auf das Gate des Feldeffekttransistors verschiedene auf Elektronenausch-sensible Substanzen aufzubringen führte zu einer neuen Generation von elektrochemischen Sensoren zur: pH Bestimmung, Enzymatische Bestimmungen, Bestimmung des Umwandlungsgrades chemischer Reaktionen, Bestimmung des Ionen-austausches u.a. Die speziellen Festelektrolytsensoren eröffnen neue Wege in der Gasanalyse.

Abstract

The paper presents the last generation of the electrochemical sensors as a result of various field effect transistors and electrochemicals cells with solid electrolyte applications. The finding of the new sensors for pH, enzymatic determinations, ionic changes, reactions transformation degree, was possible by the deposition of different substances with a great sensibility in electronic charges. Special sensors with solid electrolyte open a new way in gas analysis.

În ultima vreme își fac intrarea în tehnică tot mai mulți senzori și elemente de execuție electrochimice. Aceasta se datorează mai multor cauze, principalele fiind legate de precizie și de preț de cost. Precizia este dată de însăși esența reacțiilor electrochimice care sunt determinate de un transfer de electroni și ca atare controlabile cu multă precizie. Prețul de cost este redus pentru că un element electrochimic este format invariabil din aceleași structuri și anume, doi electrozi între care se găsește electrolitul. Indiferent care este natura electrozilor și a electrolitului prețurile de producție sunt acceptabile. Prezentăm în continuare câteva din ultimele realizări în domeniul

senzorilor și a elementelor de execuție electrochimice.

I. Senzori electrochimici pentru lichide

I.1. Senzori pentru măsurarea pH – ului

Primii senzori electrochimici folosiți la scară largă au fost electrozii de referință și de măsurare folosiți în electrochimie în special pentru măsurarea pH-ului. Tot din această direcție au apărut primele cereri de senzori noi. Aceste cereri erau justificate de faptul că pentru măsurarea pH-ului este nevoie totdeauna de doi senzori, dintre care electrodul de hidrogen (electrod indicator de pH) este deosebit de sensibil la șoc. De asemenea, miniaturizarea pentru electrozii clasici

poate fi realizată numai până la o anumită limită sub care nu se poate coborî din motive constructive și energetice. Într-o lucrare de referință în anul 1970, [Ber 70] dezvoltată și comentată pe urmă de Eigler [Eig 00], și Jendritza [Jen 98] s-a propus și ulterior s-a și realizat un senzor electrochimic pentru măsurarea pH-ului pe baza unui tranzistor MOS-FET modificat, în locul electrodului ion selectiv de impedanță mare. Bergveld, [Ber 70], a depus în vacuum un film de aluminiu în zona electrodului poartă, a MOSFET-ului și pe urmă a dizolvat chimic această depunere observând o reacție dependentă de pH. De aici, a concluzionat că există posibilitatea măsurării pH-ului cu folosirea unui singur electrod în loc de doi, așa numitul senzor ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor). Senzorii ISFET se produc asemănător cu tranzistoarele MOSFET și reacționează la fel ca acestea la încărcarea cu sarcină electrică. Întrucât un senzor electrochimic pentru măsurarea pH-ului are nevoie neapărat de un electrod de referință, grila metalică a tranzistorului a fost înlocuită cu o membrană ionsensibilă (ISM) și un electrolit solid care formează împreună un electrod de referință, figura 1.

Prin reacții produse la nivelul suprafeței de referință (modificări de pH) se modifică potențialul de grilă a tranzistorului comandând curentul între emitor și colector. În felul acesta se realizează practic un electrod unic înalt integrat pentru măsurarea pH-ului.

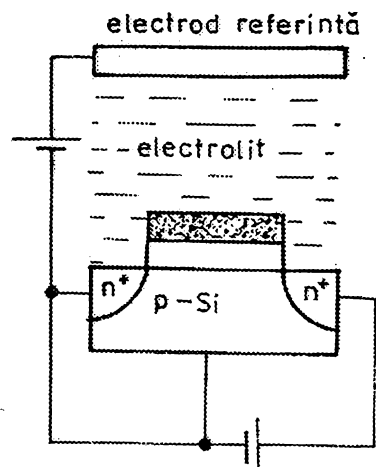


Fig. 1. Schema de principiu a unui tranzistor (senzor) ionsensibil cu efect de câmp folosit la măsurarea pH-ului

1.2. Biosenzori

Cerințele biotehnologiilor, medicinei, industriei alimentare, protecției mediului ș.a. privind senzori cu materiale biologice active precum: enzime, anticorpi, microorganisme sunt foarte ridicate la ora actuală. În aceste domenii cercetările au fost orientate în sensul punerii la punct a unui senzor universal de tip ISFET pentru măsurarea pH-ului pe bază de Ta_2O_5 urmând ca într-o etapă ulterioară să se depună stratul organic ion-selectiv pe electrodul poartă (GATE). În felul acesta utilizatorul își poate confecționa practic, după dorință, senzorul ion-selectiv dorit. Există, de asemenea, posibilitatea îndepărtării stratului uzat și depunerea altui strat nou. Reprezentativ pentru această clasă este senzorul ISFET folosit pentru urmărirea și cuantificarea reacției specifice de oxidare a glucozei catalizată de enzima Glucozoxidază (GOD):



În acest caz stratul activ de interfață, care folosește dimetilferocen ca mediator, arată ca în figura 2. [Bon 91],[Sch90] Produsul de reacție, acidul gluconic, provoacă o modificare locală de pH ce este detectată de senzorul ISFET. Semnalul diferențial raportat la un al doilea senzor fără strat de enzimă este o măsură directă a concentrației de glucoză din soluția de analizat.

Un alt senzor de acest tip este folosit la conducerea procesului de fermentație biotehnologică la fabricarea penicilinei. Domeniul sensibil al electrodului poartă al unui senzor de pH de tip ISFET este format în acest caz de o membrană imobilizată ce conține enzima penicilin – amidază. Timpul de răspuns la asemenea senzori este sub 90 secunde [Bon 91]

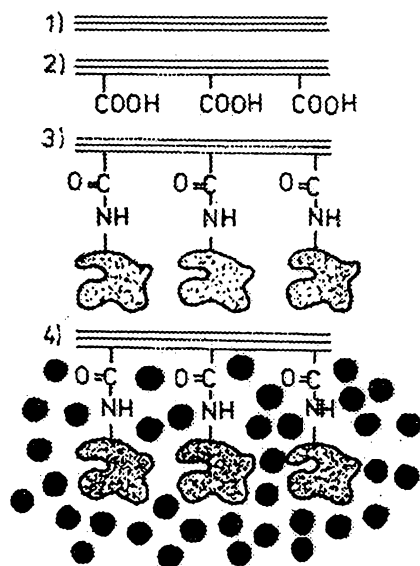


Fig. 2. Schema stratului de interfață în cazul senzorului IFSET pentru sesizarea produselor de reacție ale oxidării glucozei

1.- stratul de grafit pur, 2- grafit cu modificări de suprafață prin grupări carboxil după oxidarea electrochimică, 3 - activarea stratului superficial prin Carboxiimidă și legarea enzimei printr-o legătură amidică , 4 - absorbția de 1,1'- dimetilferocen ca mediator, [Sch90], [Bon 91]

I.3. Senzori pentru determinarea durtății apei

Atât la determinarea durtății apei cât și pentru aprecierea eficienței schimbătorilor de ioni(anioniți și cationiți) folosiți la dedurizare este nevoie de sisteme performante de analiză. Un asemenea sistem este format din doi senzori de pH de tip ISFET, plasați unul deasupra coloanei schimbătoare de ioni și unul sub coloana schimbătoare, legați în sistem diferențial, este arătat în figura 3. Cationiții schimbă de regulă ionii Ca^{2+} cu ioni H_3O^+ și cu această ocazie se modifică valoarea pH – ului raportat la situația corespunzătoare vechiului conținut al ionilor de calciu ce dau durtatea . Primul senzor (1) măsoară direct valoarea pH-ului apei din conductă , iar senzorul (2) valoarea pH-ului după ce apa a traversat coloana schimbătoare de ioni. Prin legarea celor doi senzori în sistem diferențial este indicată direct modificarea de pH, deci modificarea concentrației ionului de calciu .

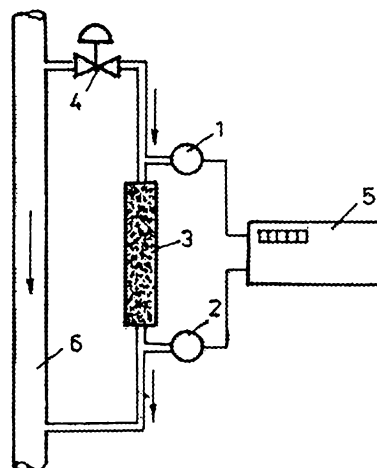


Fig. 3. Schema de principiu la legarea a doi senzori ISFET sensibili la pH , folosiți la controlul durtății apei.

1,2- senzori ISFET, 3- Coloană schimbătoare de ioni, 4 –ventil , 5- unitate electronică de măsurare; 6- conductă apă.

Alte specii ionice prezente în apă corespunzător valenței lor și a poziției în sistemul periodic sunt și ele schimbate de schimbătorii de ioni. Având în vedere că, în mod normal aceștia au concentrația mult mai mică decât cea a ionului calciu, influența lor asupra preciziei de măsurare poate fi neglijată.

II. Senzori pentru măsurarea concentrației gazelor

Alți senzori electrochimici de ultimă oră, dar care cunosc deja extindere, sunt senzorii pentru măsurarea concentrației gazelor. În electrochimie, de cea mai mare importanță sunt dependențele termodinamice între tensiunea celulei electrochimice și energia liberă a reacțiilor de oxido-reducere. Pe această dependență se bazează și construcția senzorilor electrochimici pentru gaze. Odată cu modificarea presiunii parțiale a oxigenului la temperatură și volum constant se schimbă energia liberă cu valoarea:

$$dF = -Vdp + \mu_{p0}dn \quad (2)$$

ceea ce înseamnă că schimbarea potențialului chimic :

$$\mu_{p1} - \mu_{p0} = \frac{dF}{dn} \quad (3)$$

cu respectarea legii generale a gazelor :

$$pV = nRT \quad (4)$$

devine :

$$\mu_{p1} - \mu_{p0} = RT \int \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{p_1}{p_0} \quad (5)$$

unde: n- numărul de moli
p-presiunea

μ_{p0} - potențialul chimic standard

Ecuția (4) este valabilă la procese reversibile. Echilibrul de trecere a ionilor în soluție și invers se atinge când diferența de potențial chimic dintre atomii neutri și ionii din soluție este compensată de diferența de potențial electric între cele două faze. La schimbarea potențialului chimic este transportată cantitatea de electricitate $Q=4nF$. În cazul reacțiilor electrochimice potențialul chimic, valabil pentru particule fără sarcină, se înlocuiește cu potențialul electrochimic specific particulelor cu sarcină electrică, acesta din urmă putând fi definit de asemenea ca o mărime molară parțială :

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + zF \cdot V_i \quad (6)$$

unde:

F- constanta Faraday

z-valența

V_i – potențialul Galvani (potențialul intern) al fazei (i)

În cazul moleculei de oxigen, cu doi atomi în moleculă, $z=4$. La echilibru este valabilă egalitatea :

$$\mu_i = \mu_j \quad (7)$$

sau:

$$V = \Delta V_1 - \Delta V_2 = \left(\frac{RT}{4F} \right) \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right) \quad (8)$$

Conform acestei relații potențialul chimic (V) se schimbă ca urmare a schimbării presiunii parțiale la suprafața de separare a electrozului. Pe acest principiu se bazează senzorul electrochimic numit și sondă (λ), după denumirea factorului de aer (λ). Acest senzor este folosit în prezent la scară mare la autoturisme pentru

optimizarea amestecului gazelor de ardere, în sensul păstrării raportului stoechiometric ($\lambda=1$). Factorul de aer (λ) reprezintă practic raportul între aerul admis la carburație și aerul teoretic necesar. În figura 4 este reprezentată schema de principiu a acestui senzor. Aplicabilitatea acestui senzor nu se limitează numai la măsurarea concentrației gazelor de eșapament.

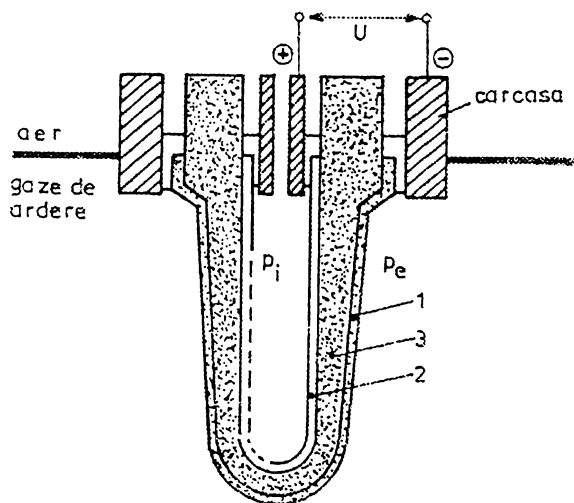


Fig. 4. Schema de principiu a sondei (λ) folosită pentru determinarea amestecului optim de gaze de ardere la autoturisme
1 -electrod exterior, 2-electrod interior, 3- electrolit solid

Elementul de bază al unei sonde (λ) este celula electrochimică cu electrolit solid. Electrocul exterior (1) și electrocul interior (2) sunt din platină poroasă, ei putând fi traversați de amestecuri de gaze. Ca electrolit solid se folosește bioxid de zirconiu dopat cu bioxid de ytriu. Acest electrolit este, în mod obișnuit, impermeabil pentru gaze, lasă însă să treacă oxigenul. Presiunile parțiale de oxigen, diferite în atmosferă față de gazele de eșapament, duc la apariția unei tensiuni (U), proporționale cu logaritmul

raportului presiunii parțiale interioare (p_i) (țevă de eșapament) și a presiunii parțiale exterioare (p_e) (vezi și relația (8)) :

$$U \cong K \ln \frac{p_i}{p_e} \quad (9)$$

Cu acest tip de senzor electrochimic bazat pe compuși de zirconiu se pot determina și concentrații ale unor gaze ca: H_2 , CO , H_2O , abur. La determinarea concentrației O_2 din amestecuri de gaze ce conțin și CO , cel din urmă duce la erori de măsurare din cauza reacției :



Alte tipuri de senzori electrochimici sunt cei dezvoltati pentru determinarea anumitor gaze toxice din mediul înconjurător. Un asemenea senzor are structura din figura 5.

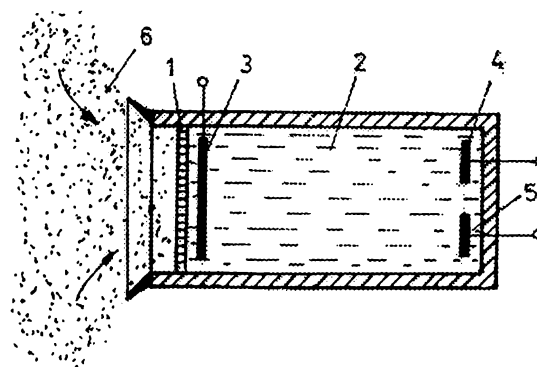


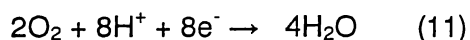
Fig.5. Reprezentarea schematică a unui senzor electrochimic cu trei electrozi.
1-membrană sintetică permeabilă pentru gaze, 2-electrolit lichid, 3-electrod de măsurare, 4- contraelectrod, 5-electrod de referință, 6-mediul gazos ambiant ce conține gazul de analizat

Atmosfera ambiantă difuzează prin membrana sintetică (1) în electrolitul lichid

(2) al senzorului. În electrolit se găsește un electrod de măsurare (3) un contraelectrod (4) și un electrod de referință (5). Printr-un circuit electronic exterior se asigură o tensiune constantă între electrodul de măsurare și electrodul de referință. Tensiunea, electrolitul și materialul electrodului sunt astfel alese încât gazul ce constituie obiectul supravegherii suferă transformări la electrozi ce fac ca la ieșire să apară un curent electric proporțional cu concentrația gazului urmărit. Un senzor electrochimic folosit la scară largă este cel pentru determinarea concentrației hidrogenului sulfurat (H_2S):



La contraelectrod are loc o reacție electrochimică cu oxigenul din mediu:



Senzorii electrochimici pentru gaze sunt folosiți, nu numai pentru măsurare, ci și în bucle de reglare automată ca: reglarea optimă a amestecului de gaze de ardere la automobile (catalizator reglat) sau în sisteme de supraveghere automată cu alarmare atunci când concentrația gazelor vizate este depășită în atmosfera gazoasă urmărită.

III. Senzori pentru măsurarea căderii de potențial în celule galvanice

Una din problematicile cele mai importante ale depunerilor galvanice este aceea a uniformității distribuției curentului electric pe catod (piesa pe care are loc

depunerea galvanică) deoarece de această distribuție depinde uniformitatea grosimii stratului depus. Visul galvanotehnicienilor a fost întotdeauna acela de a dispune de un mijloc de măsurare locală în situ a densității liniilor de curent la catod. Acest vis s-a împlinit cu punerea la punct a senzorului ISFET. La folosirea uzuală a acestor senzori pentru determinări de concentrație, potențialul soluției de măsurat este menținut constant prin intermediul electrodului de referință așa încât numai modificarea concentrației influențează semnalul de ieșire a senzorului. Dacă în schimb se menține constantă concentrația ionică, respectiv valoarea pH ului, atunci pot fi măsurate diferențe de potențial față de un al doilea senzor identic sau față de un electrod de referință. S-a demonstrat [Gem 89], [Bon 91] că la asemenea măsurători între semnalul dat de senzor și densitatea de curent locală există o dependență liniară. Prin folosirea de senzori ISFET ce se plasează în diferite zone ale piesei de galvanizat sau prin folosirea de matrice de asemenea senzori ce acoperă o anumită suprafață împreună cu sisteme de ecranare adecvate se pot dirija liniile de câmp electric, respectiv se pot asigura densități locale uniforme de curent, în așa fel încât să se obțină depuneri galvanice de grosime egală pe toată piesa indiferent de geometria acesteia.

Concluzii

O nouă generație de senzori electrochimici și-a făcut intrarea în tehnica măsurării și a reglării. Este vorba de senzori ISFET sensibili la transferul de electroni. Acești senzori sunt folosiți la măsurarea pH-ului,

a concentrațiilor și a gradului de transformare în reacții chimice sau biologice. Senzorii cu electroliți solizi sunt folosiți la măsurarea concentrației gazelor din amestecuri de gaze. Avantajele acestor

senzori noi sunt legate de: precizie ridicată, simplitate constructivă, fiabilitate mare, miniaturizare prin superintegrare, prelucrare ușoară a semnalului și preț de cost scăzut.

Bibliografie

- [Ber 70] Bergvelt , P, IEEE Trans, Biomed. Eng. BME –17 (1970), 70, idem: *Development, operation, and application of the ion sensitive field – effect transistor as a tool for electro psychology*, IEEE Trans. Biomed.Eng.BME-19 (1972), pag. 342
- [Bon 91] Bonfig,K.,W.,Lagois J., Moll R. Sensoren und Sensorsysteme , *Expert Verlag, Ehningen bei Böblingen*, (1991), pag. 542, 575.
- [Eig 00] Eigler H, *Mikrosensorik und Mikroelektronik , vom physikalischen Effekt zur Grundstruktur und zum Mikrosystem* , Expert Verlag Renningen - Malsheim, (2000), pag. 703
- [Gut 98] Gutt S., Gutt G., *Analiză instrumentală*, Editura Universității „Ștefan cel Mare”, Suceava , (1998), pag. 263
- [Hes 96] Hess St., *Lexikon Sensoren in Fertigung und Betrieb*, Expert Verlag Renningen - Malsheim, (1996), pag. 147
- [Jen 95] Jendritza D., Kempe W., *Technischer Einsatz neuer Aktoren* , ,Expert Verlag Renningen - Malsheim, (1998), pag. 368
- [Sch 90] Schumann W ,., ș.a. *Leaching of dimetilferrocene, a Redox Mediator in Amperometric Enzyme Electrodes*, Conf. Proc. Eurosensors II, Montreux, Ch and Sens. and Act. B1 (1990) pag. 571