

Биосенсорные системы



2017

Крытынская Елена Николаевна

лекция 4

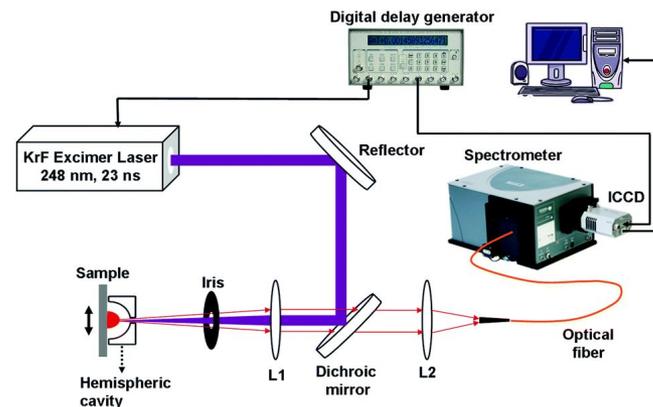
**МЕТОДЫ РЕГИСТРАЦИИ
ПАРАМЕТРОВ ТЕСТ-РЕАКЦИИ**

ВОПРОСЫ ЛЕКЦИИ 4



2

1. Подбор трансдюсера: основные требования и принципы выбора.
2. Потенциометрические трансдюсеры. Классификация ионоселективных электродов.
3. Типы электродов сравнения, используемые в конструкциях электрохимических биосенсоров.
4. Ионоселективные полевые транзисторы. Их преимущества и недостатки как датчиков регистрации тест-реакции.
5. Амперометрические трансдюсеры.
6. Кондуктометрические и кулонометрические трансдюсеры.



ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ И ПРИНЦИПЫ ВЫБОРА ТРАНСДЮСЕРА



- 1. Высокие аналитические характеристики:** чувствительность; точность; линейность.
- 2. Воспроизводимость показаний:** скорость отклика; взаимозаменяемость; разрешающая способность.
- 3. Высокая надежность:** длительный срок службы; устойчивость к внешним воздействиям; динамический диапазон; минимальная погрешность (максимальная разность между измеренной и номинальной выходными величинами).
- 4. Технологичность:** малые габариты; простота конструкции; низкая себестоимость.
- 5. Соответствие параметрам динамического режима** (в динамическом режиме датчик должен воспроизводить изменяющуюся во времени входную величину без искажений).

ТИПЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТРАНСДЬЮСЕРОВ



Трансдьюсер - устройство, предназначенное для регистрации количественных/качественных параметров тест-реакции и преобразования биохимического сигнала в иного рода сигнал

ТИПЫ ТРАНСДЬЮСЕРОВ

Design of a Customized Multipurpose Nano-Enabled Implantable System for *In-Vivo* Theranostics, Sensors 2014, 14(10), 19275-19306

**ЭЛЕКТРО-
ХИМИЧЕСКИЕ**

ОПТИЧЕСКИЕ

**ГРАВИМЕ-
ТРИЧЕСКИЕ**

**ТЕРМО-
МЕТРИЧЕСКИЕ**

**АМПЕРО-
МЕТРИЧЕСКИЕ**

**ПОТЕНЦИО-
МЕТРИЧЕСКИЕ**

**КУЛОНО-
МЕТРИЧЕСКИЕ**

**КОНДУКТО-
МЕТРИЧЕСКИЕ**

**КОЛОРИ-
МЕТРИЧЕСКИЕ**

**СПЕКТРОФОТО-
МЕТРИЧЕСКИЕ**

**ЛЮМИ-
НЕСЦЕНТНЫЕ**

**НЕФЕЛО-
МЕТРИЧЕСКИЕ**

АКУСТИЧЕСКИЕ

**ПЬЕЗО-
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ**

**ОСНОВАННЫЕ НА
ПОВЕРХНОСТНОМ
ПЛАЗМОННОМ
РЕЗОНАНСЕ**



ТИПЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТРАНСДЬЮСЕРОВ



5

ТИП ТРАНСДЬЮСЕРА	ПРИМЕРЫ АНАЛИТОВ	АНАЛИТИЧЕСКИЙ СИГНАЛ	РЕЖИМ РАБОТЫ	МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ
КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ	Параоксон, ДНК, белки, ионы, НАД	ИНТЕНСИВНОСТЬ СВЕТОПОГЛОЩЕНИЯ	МЕТОЧНЫЙ (колориметрические ЗОНДЫ, МЕТКИ) И БЕЗМЕТОЧНЫЙ	БУГЕРА-ЛАМБЕРТА – БЕРА: $D = -\lg (I / I_0) = -\lg T = \varepsilon l C$, D – оптическая плотность
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ	Мочевина, микроорганизмы, а/к, н/к, фенолы, катехоламины	ИНТЕНСИВНОСТЬ СВЕТОПОГЛОЩЕНИЯ монохром. потока	МЕТОЧНЫЙ (ЗОНДЫ, МЕТКИ) И БЕЗМЕТОЧНЫЙ	БУГЕРА-ЛАМБЕРТА – БЭРА: $D = -\lg (I / I_0) = \varepsilon l C$, D – оптическая плотность
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ	НАДН, АТФ, ФМН, ингибиторы холинэстеразы	ИНТЕНСИВНОСТЬ СВЕТОРАССЕЯНИЯ	МЕТОЧНЫЙ (флуорофоры и флуоресц. метки) И БЕЗМЕТОЧНЫЙ	$I_{\phi} = 2,303 \varphi_K I_s k l C$, где φ_K – квантовый выход флуоресценции
НЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКИЕ	Галагенид-ионы, анионы,	ИНТЕНСИВНОСТЬ СВЕТОИЗЛУЧЕНИЯ		РЭЛЕЯ: $I_p = k \cdot C$, где k объединяет все постоянные величины $K = \chi_l^- = \frac{\bar{v}_l}{v_l} = \frac{\bar{v}_l}{v_l}$

ОПТИЧЕСКИЕ ТРАНСДЮСЕРЫ

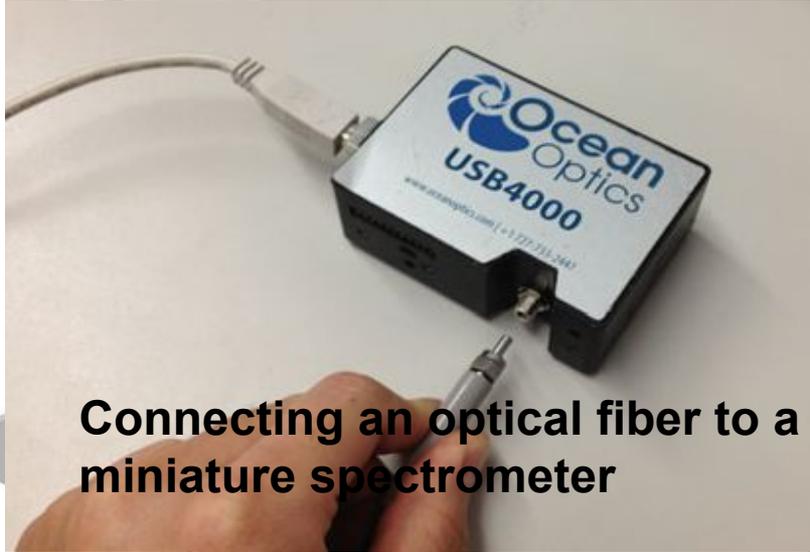
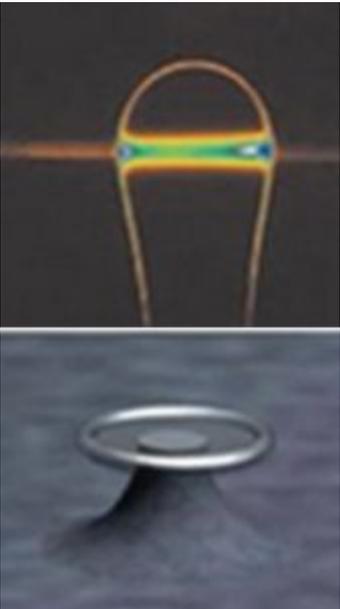


КВАРЦЕВЫЙ КРИСТАЛЛ

ОПТОВОЛОКНО



СВЕТОВОД



Connecting an optical fiber to a miniature spectrometer

КОЛЬЦЕВОЙ РЕЗОНАТОР

0 10 20 30
wavelength sweep [pm]

ТИПЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТРАНСДЬЮСЕРОВ



Трансдюсер - устройство, преобразующее измеряемую величину в сигнал, удобный для передачи, дальнейшего преобразования или регистрации

ТИПЫ ТРАНСДЬЮСЕРОВ

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЕ

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ

Design of a Customized Multipurpose Nano-Enabled Implantable System for *In-Vivo* Theranostics, Sensors 2014, 14(10), 19275-19306

ВИЗУАЛИЗАЦИОННЫЕ

ТЕРМОМЕТРИЧЕСКИЕ

АКУСТИЧЕСКИЕ

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ

ОСНОВАННЫЕ НА ПОВЕРХНОСТНОМ ПЛАЗМОННОМ РЕЗОНАНСЕ



ТИПЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТРАНСДЬЮСЕРОВ (ЭХТ)

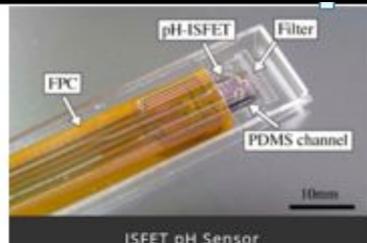


ТИП ТРАНСДЬЮСЕРА	ПРИМЕРЫ	АНАЛИТИЧЕСКИЙ СИГНАЛ	УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЯ	МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ
ПОТЕНЦИО-МЕТРИЧЕСКИЙ	редокс-электроды, ИСЭ, ИСПТ	ПОТЕНЦИАЛ, $\Delta\Psi$ (мВ, В)	$I=0$ G	Нернста: $\Psi = \Psi^\circ + (2,3RT/zF) \lg \gamma C_i$ $\Delta\Psi$ (ЭДС) = $\Psi_{\text{инд}} - \Psi_{\text{сп}}$
АМПЕРО-МЕТРИЧЕСКИЙ	эл. Кларка, перекисный, феррицианидный электроды	ТОК I (мкА, mA)	$E=\text{const}$ $E=F(T)$	Фарадея: $I=nFSj=nFD_i C_i/\delta$
КУЛОНО-МЕТРИЧЕСКИЙ	эл. Кларка, перекисный	ЗАРЯД Q (Кл)	$E=\text{const}$ или $I=\text{const}$	Фарадея: $Q = It_{\text{электролиза}}$ $Q=FMn/m$
КОНДУКТО-МЕТРИЧЕСКИЙ	электроды гребенчатой, планарной структуры	УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, χ (См/см)	$E=E_0 \sin \omega t$ $C \rightarrow 0$	Кольрауша: $K = \chi \frac{S}{l} = \frac{\lambda S}{\nu l} = \frac{\lambda^0 - A\sqrt{C} \cdot S}{\nu l}$

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ ТРАНСДЮСЕРЫ



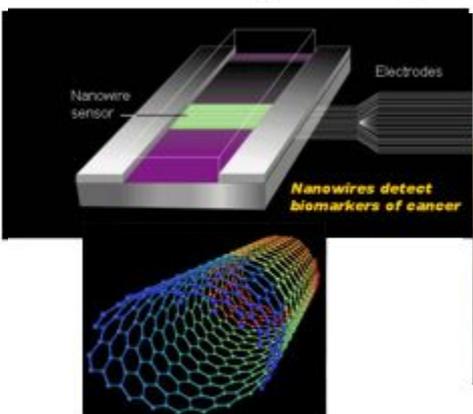
**ионоселективные
электроды (ИСЭ)**



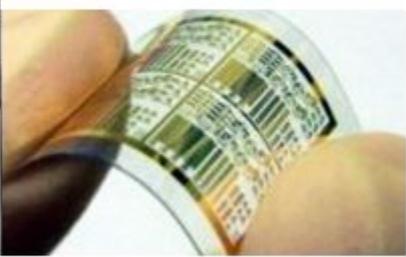
**ионоселективные полевые
транзисторы (ИСПТ)**



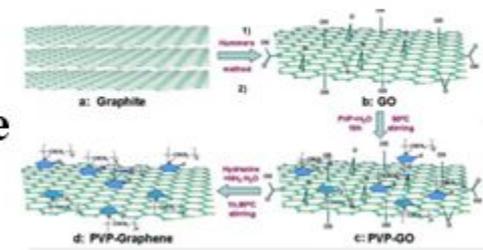
**планарные
"screen-printed"
электроды**



**транзисторы на основе углеродных
нанотрубок (УНТ)**



**светоадресуемые
потенциометрические
сенсоры (ЛЭПС)**

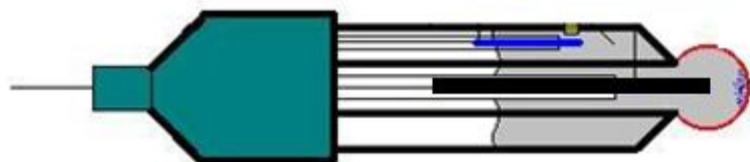




НЕКОМБИНИРОВАННЫЙ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД



КОМБИНИРОВАННЫЙ



ЭЛЕКТРОД
СРАВНЕНИЯ

ИНДИКАТОРНЫЙ
ЭЛЕКТРОД



$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \lg \frac{a_{\text{вн}}}{a_{\text{нар}}} = E^0 + \frac{RT}{zF} \lg \frac{\gamma C_{\text{вн}}}{\gamma C_{\text{нар}}}$$

В качестве потенциометрических сенсоров выступают **ионоселективные электроды (ИСЭ)**, равновесные потенциалы которых линейно зависят от $\lg a$ (концентрации) определяемого иона в растворе.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ ТРАНСДЮСЕРЫ



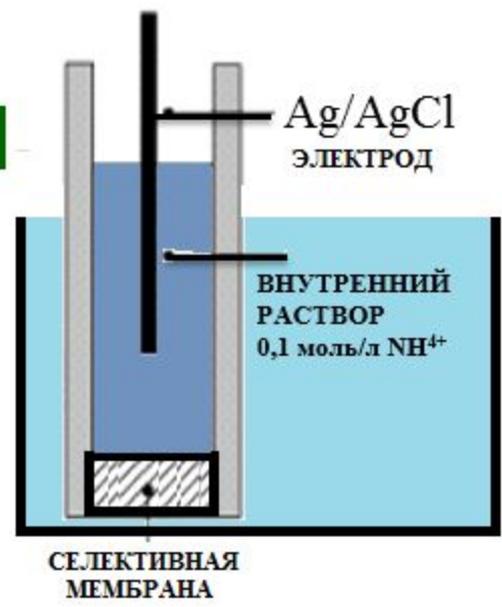
Ионоселективные электроды (ИСЭ) – это датчики, позволяющие избирательно определять активность одних ионов в присутствии других.

NH_4^+ -селективный электрод с ПВХ-мембраной



Технические характеристики

Определяемый ион	Диапазон измерения, моль/л	Диапазон pH	Рабочая температура, °C	Электрическое сопротивление, МОм
NH_4^+	$5 \times 10^{-5} \dots 10^{-1}$	4..9	5..50	10..80



Каломельный электрод сравнения



Рабочая температура, °C	Потенциал электрода относительно н.в.э*, мВ	Электрическое сопротивление, кОм	Электролит
20..100	202	2..20	4,2 М KCl (насыщ.)
5..100	208	2..20	3,5 М KCl
-5..100	212	2..20	3,0 М KCl

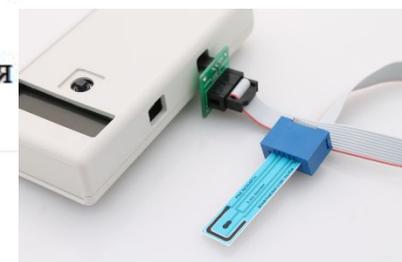
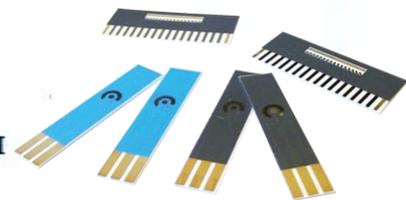
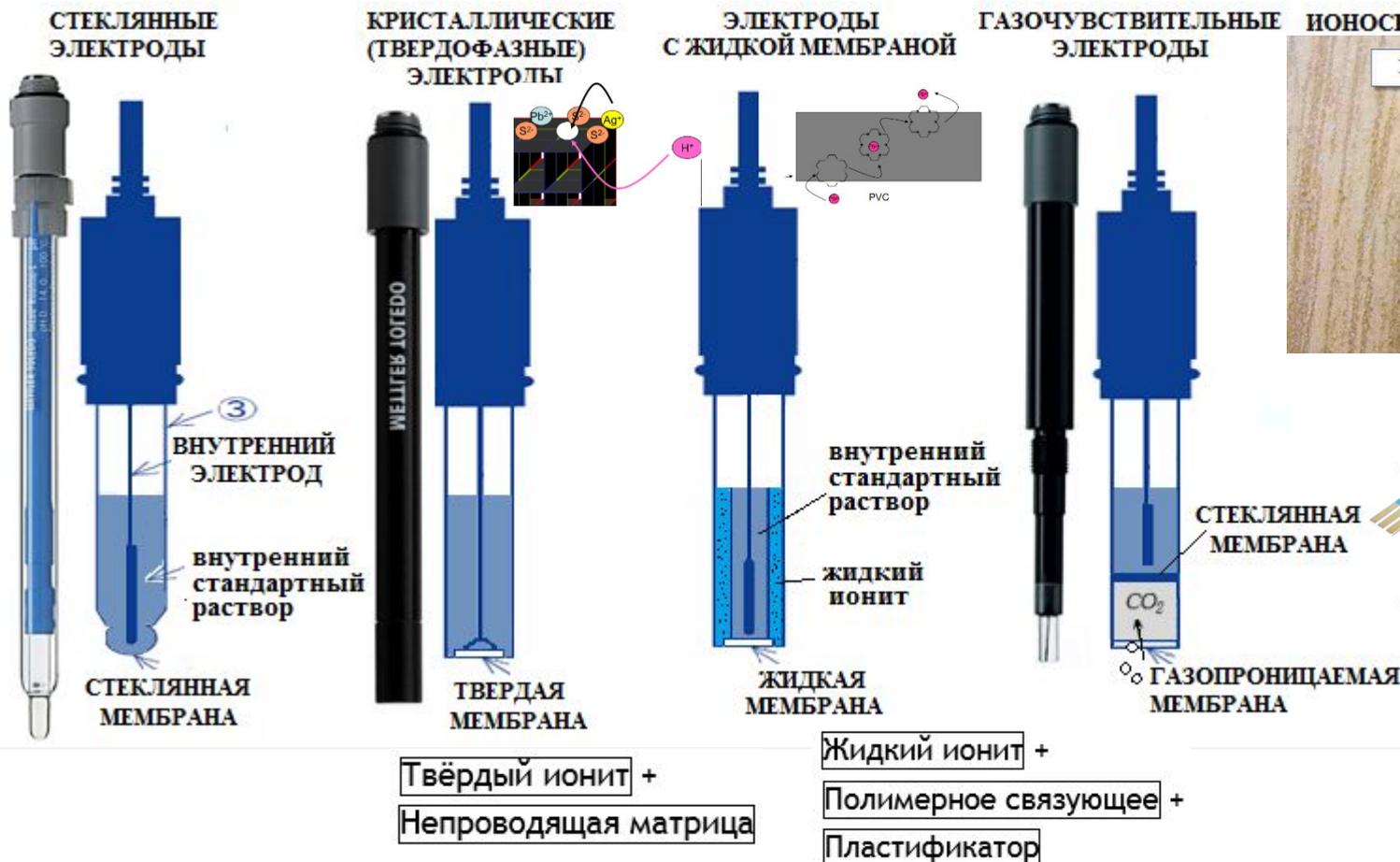
Конструктивно NH_4^+ -ионоселективный электрод состоит из внутреннего электрода (обычно Ag/AgCl) и внутреннего раствора электролита с известной концентрацией NH_4^+ , отделенного от анализируемого раствора селективной мембраной. Предел обнаружения электродов $10^{-1} - 10^{-6}$ М.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ ТРАНСДЮСЕРЫ



10

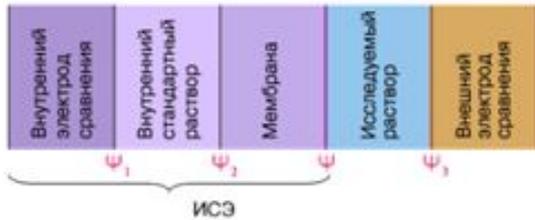
В зависимости от природы мембраны различают следующие типы ионоселективных электродов



ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ ТРАНСДЮСЕРЫ



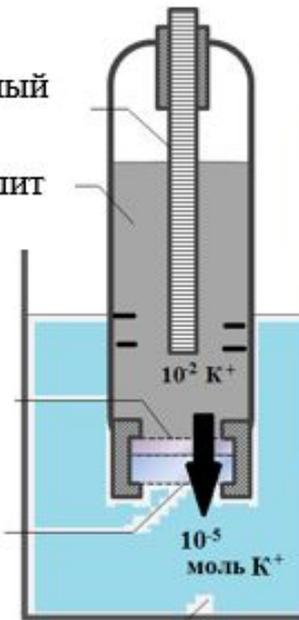
11



K^+ -селективный электрод

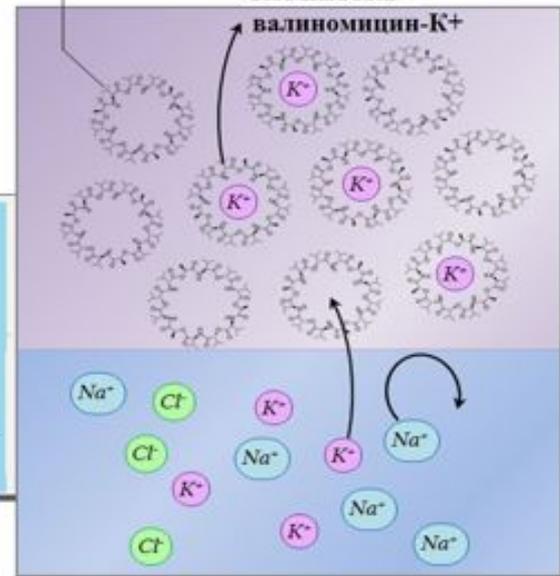
электролит KCl

валиномицин содержащая ПВХ мембрана



ВАЛИНОМИЦИН

КОМПЛЕКС ВАЛИНОМИЦИН- K^+



исследуемый раствор



$$E = E' - E'' = \frac{0,059}{z} \lg \frac{a'_A}{a''_A}, \quad \text{при } 25^\circ\text{C}$$

где E' и E'' – граничные потенциалы на внешней и внутренней поверхностях мембраны. Устанавливаются за счёт неравномерного распределения носителей электричества (ионов).

ТИПЫ ЭЛЕКТРОДОВ СРАВНЕНИЯ

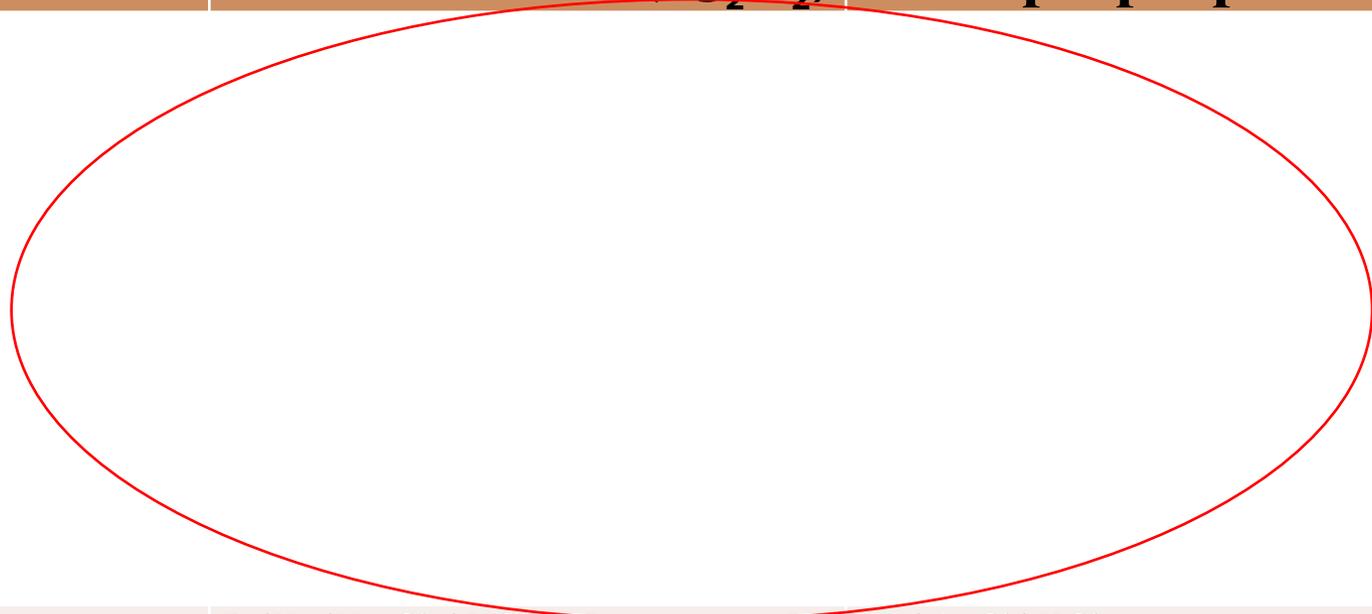
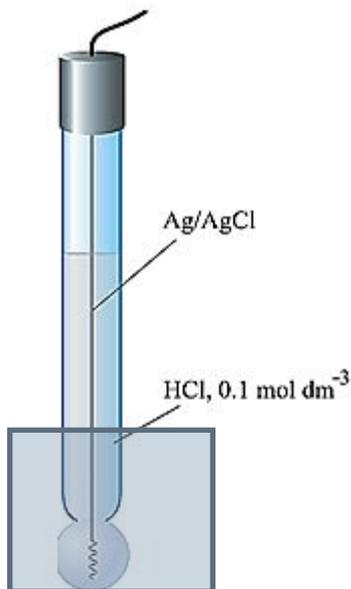


Электрод сравнения – это электрод, относительно которого измеряют потенциал индикаторного электрода

водородный

каломельный (Hg_2Cl_2)

хлорсеребряный



Ag, AgCl | HCl | стеклянная мембрана ~ исследуемый раствор

Pt | Hg | Hg_2Cl_2 | KCl
~ исследуемый раствор

Ag | AgCl | KCl
~ исследуемый раствор

$-\text{SiO}-\text{Na}^+$ (стекло) + H^+ (раствор) \rightarrow
 $-\text{SiO}-\text{H}^+$ (стекло) + Na^+ (раствор)

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{тв}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{л}) + 2\text{Cl}^-$

$\text{AgCl}(\text{тв}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{тв}) + \text{Cl}^-$

0,0 В (относит. водородного)

0,247 В (при $t=25$)

0,222 В

$E = 0,059 \cdot \log a_{\text{H}} = E_0 - 0,059\text{pH}$

$E = 0,268 - 0,059/2 \cdot \log a_{\text{Cl}}$

$E = 0,222 - 0,059/2 \cdot \log a_{\text{Cl}}$

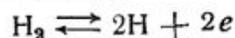
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ ПРИНЦИП ПРЕОБРАЗОВАНИЯ



13

pH-электрод

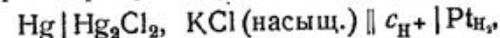
Суммарный обратимый электродный процесс, протекающий на платине, можно выразить схемой:



За счет данной реакции на платиновой пластинке возникает скачок потенциала. Потенциал водородного электрода определяется в общем случае уравнением

$$\pi_{\text{H}_2} = 0,058 \lg a_{\text{H}^+} = -0,058 \text{pH}$$

Для измерения pH раствора обычно собирают цепь:



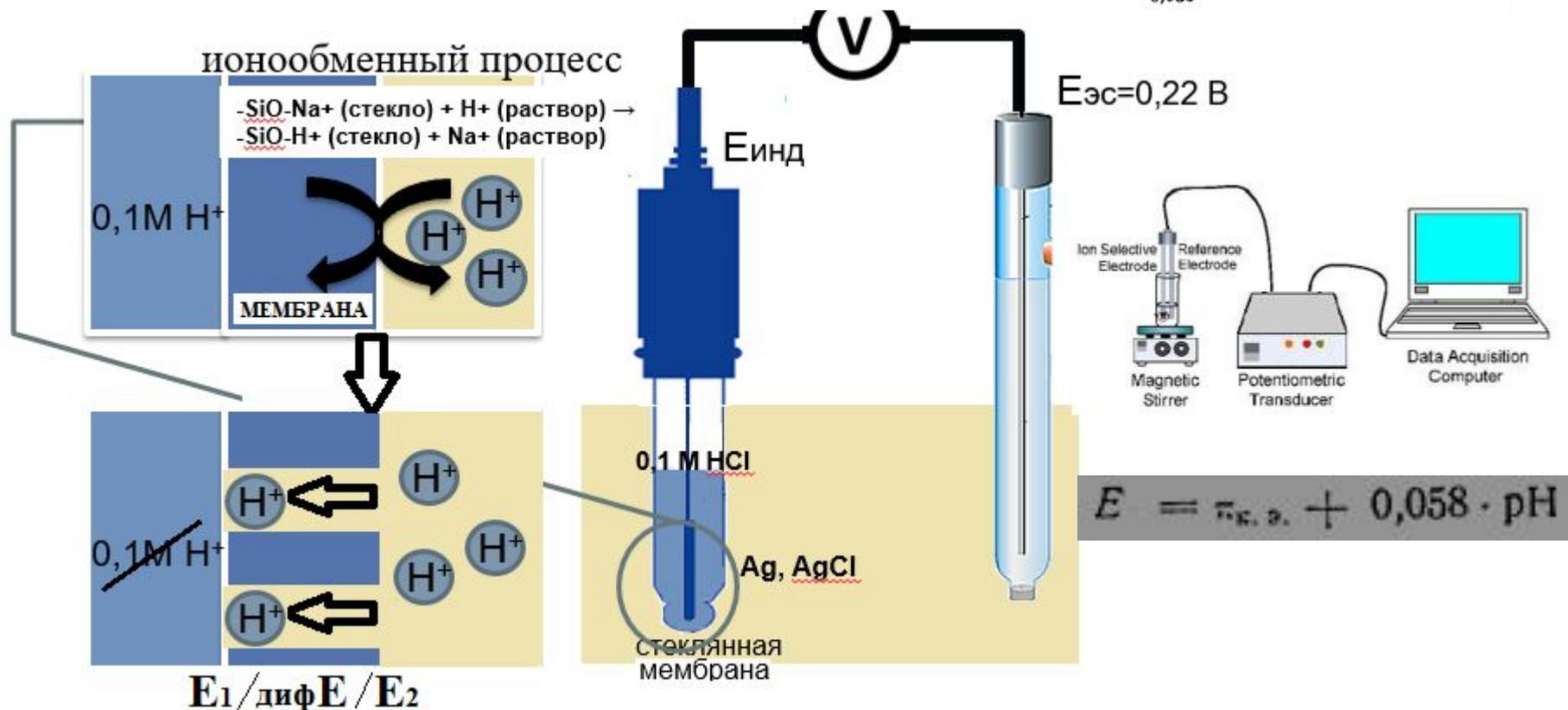
в которой положительным полюсом служит каломельный электрод. Электродвижущая сила этой цепи измеряется компенсационным методом.

Обозначив э. д. с. этой цепи через E_1 , получим:

$$E_1 = \pi_{\text{к.э.}} - \pi_{\text{H}_2} = \pi_{\text{к.э.}} + 0,058 \cdot \text{pH}$$

откуда:

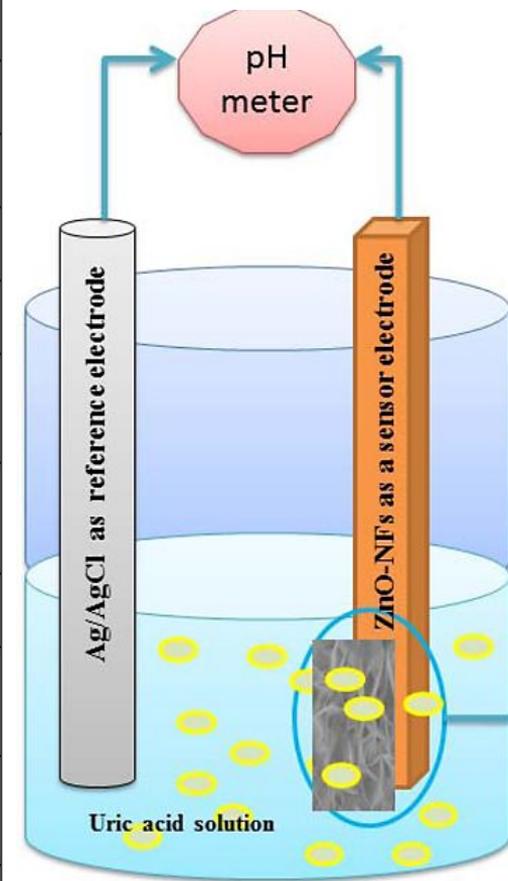
$$\text{pH} = \frac{E_1 - \pi_{\text{к.э.}}}{0,058}$$



ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ БИОСЕНСОРОВ



Определяемое вещество	<u>Фермент</u>	Метод иммобилизации	Электрохимический датчик	Пределы определения, М
АМФ	<u>АМФ-деаминаза</u>	Сорбция	Газовый NH ₃ электрод	10 ⁻⁴ –10 ⁻²
<u>Амигдалин</u>	<u>β-глюкозидаза</u>	Включение в гель	CN ⁻ -электрод	5·10 ⁻⁶ –10 ⁻³
<u>D-аминокислоты</u>	Оксидаза D-аминокислот	Включение в гель	NH ₄ ⁺ -электрод	5·10 ⁻⁵ –10 ⁻²
<u>L-аминокислоты</u>	Оксидаза аминокислот	L-Ковалентная сшивка	NH ₄ ⁺ -электрод	5·10 ⁻⁵ –10 ⁻²
Аспарагин	<u>Аспарагиназа</u>	Включение в гель	NH ₄ ⁺ -электрод	5·10 ⁻⁶ –10 ⁻²
<u>Глутаминовая к-та</u>	<u>Глутаматдекарбоксилаза</u>	Сшивание бифункц. реаг.	Газовый CO ₂ электрод	2,7·10 ⁻⁵ – 7·10 ⁻⁴
Лизин	<u>Лизиндекарбоксилаза</u>	Сшивание бифункц. реаг.	Газовый CO ₂ электрод	5·10 ⁻⁵ –10 ⁻¹
Мочевая кислота	<u>Урикиназа</u>	Захват под целлофаном	Газовый CO ₂ электрод	10 ⁻⁴ –2,5·10 ⁻³
Мочевина	<u>Уреаза</u>	Сшивание бифункц. реаг.	Газовый NH ₃ электрод	5·10 ⁻⁵ –10 ⁻²
Мочевина	<u>Уреаза</u>	Сшивание бифункц. реаг.	CO ₂ электрод со щелью	10 ⁻⁴ – 10 ⁻²
NO ₃ ⁻	<u>Нитрат- и нитритредуктаза</u>	Ковалентная сшивка	NH ₃ электрод со щелью	10 ⁻⁴ – 10 ⁻²
Пенициллин	<u>Пенициллиназа</u>	Включение в гель	Стекланный pH эл-д	10 ⁻⁴ –5·10 ⁻²

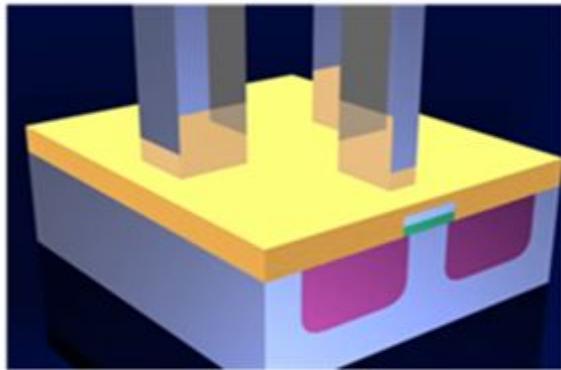
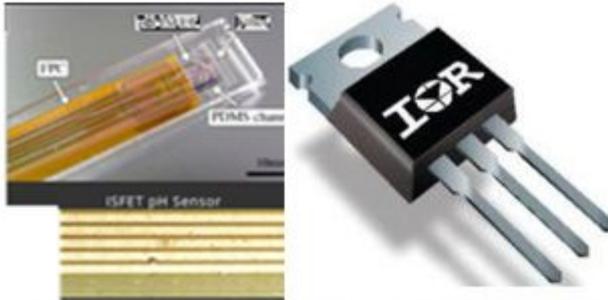


5.

ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЙ ПОЛЕВОЙ ТРАНЗИСТОР (ISFET)

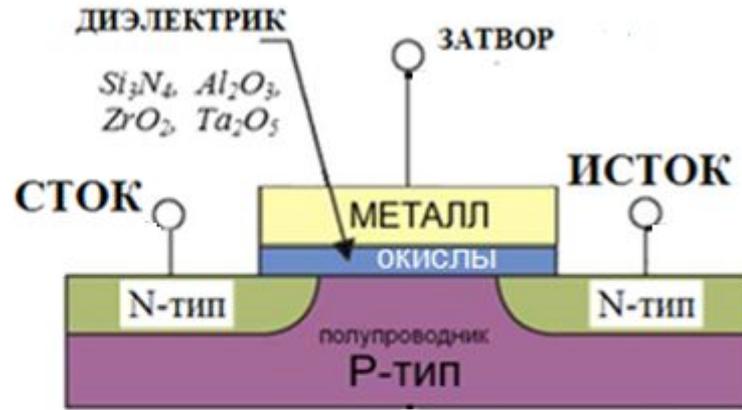


17

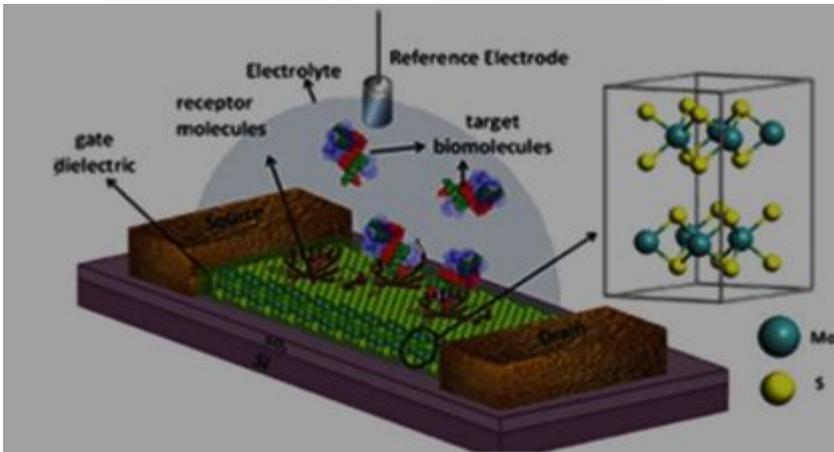
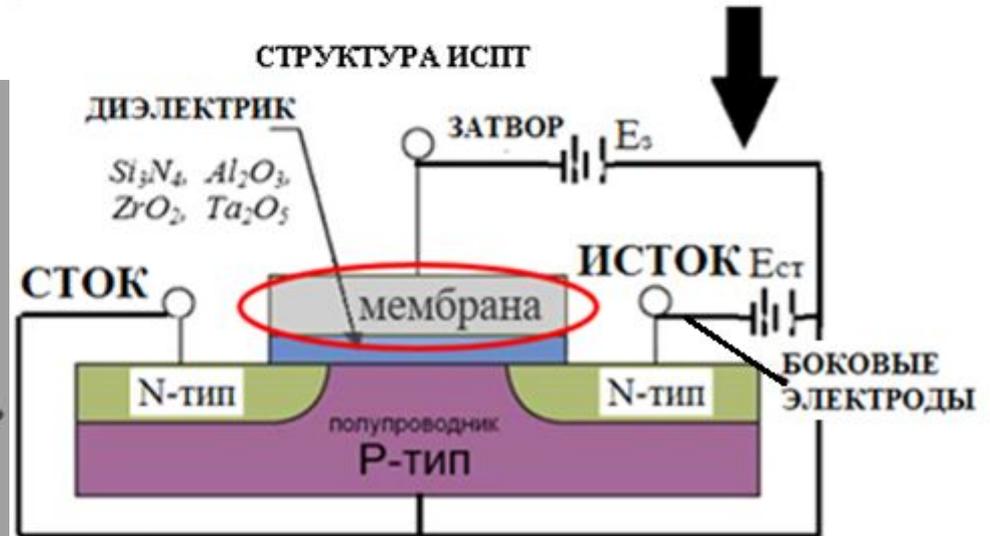


МОП

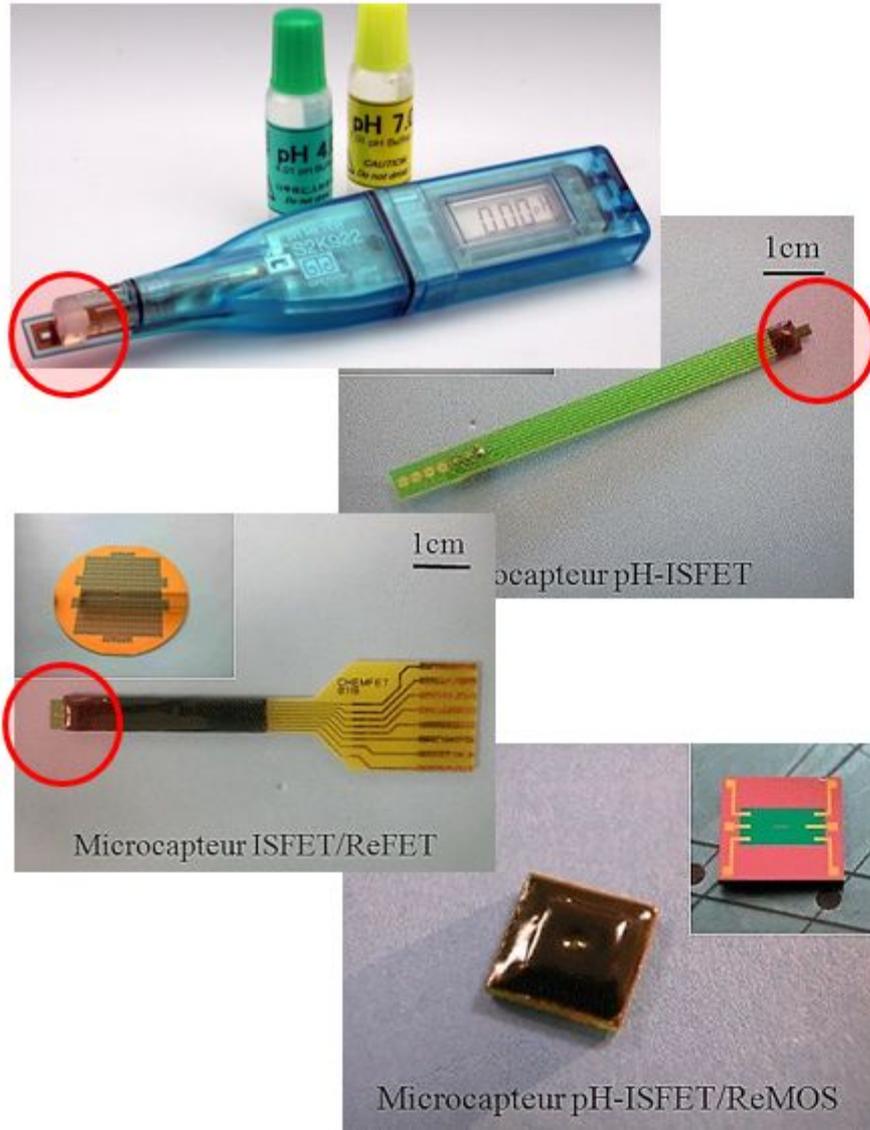
СТРУКТУРА ПОЛЕВОГО ТРАНЗИСТОРА



СТРУКТУРА ИСПТ



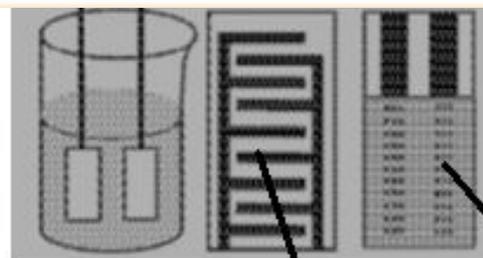
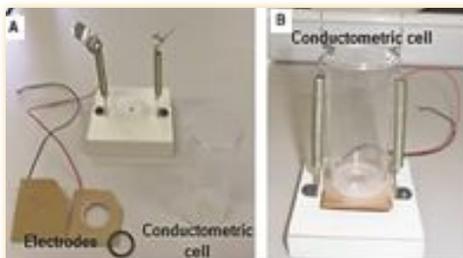
ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЙ ПОЛЕВОЙ ТРАНЗИСТОР(ИСПТ)



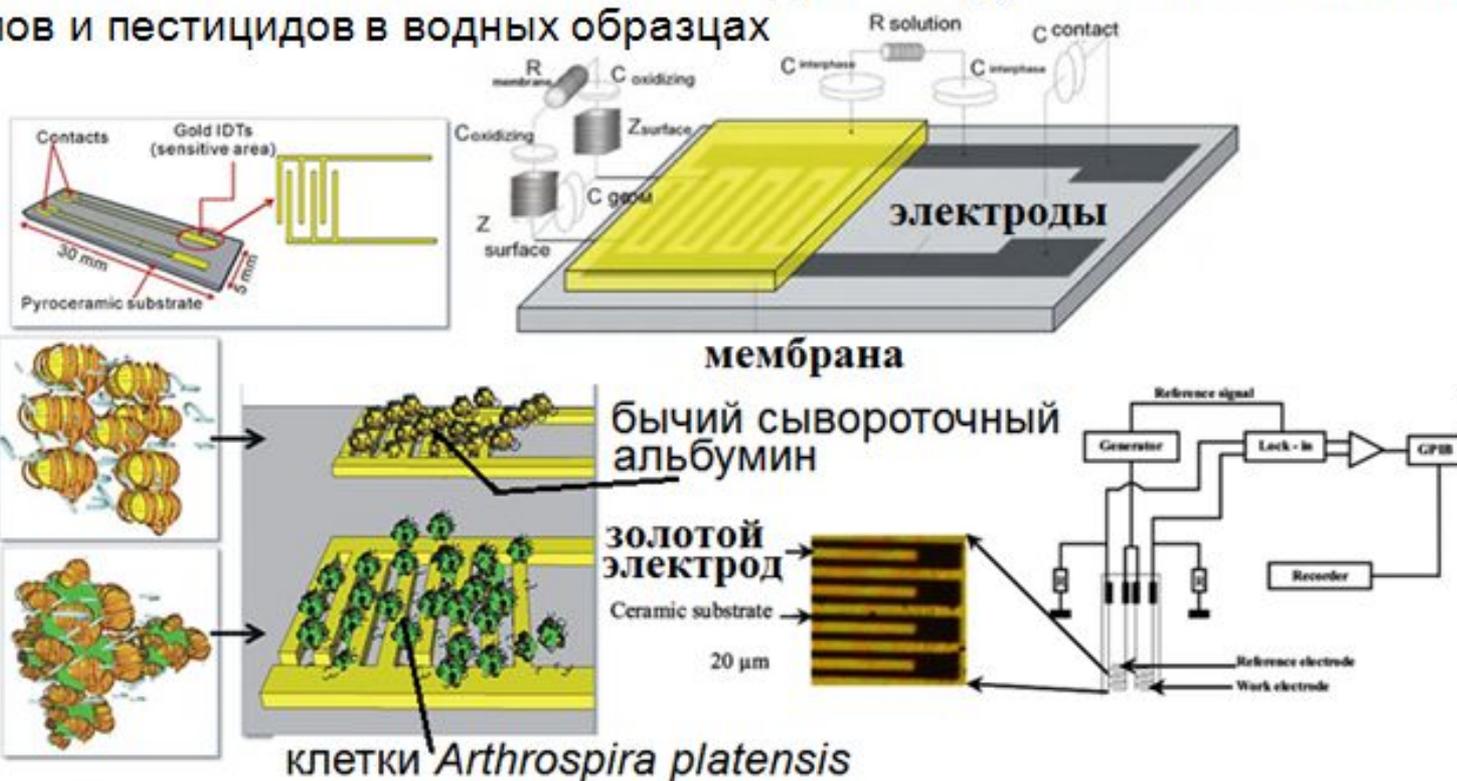
ПРЕИМУЩЕСТВА ИСПТ

1. Повышенная помехозащищенность от воздействия внешних электромагнитных полей.
2. Компактность.
3. Малые размеры датчика определяют и малый расход наиболее дорогостоящих материалов
4. На основе ИСПТ могут быть созданы биосенсоры с использованием широкого круга биологических тестирующих элементов.
5. На основе ИСПТ с применением микроэлектронных технологий могут быть созданы биосенсорные устройства, осуществляющие комплексный анализ (мультисенсорные системы).

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ТРАНСДЮСЕРЫ:



гребенчатые планарные
КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ БИОСЕНСОР для обнаружения тяжелых ионов металлов и пестицидов в водных образцах



КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ТРАНСДЮСЕРЫ:



В КАЧЕСТВЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА (АС)-

электропроводность (электрическая проводимость) раствора электролита K полное **электрическое сопротивление** (импеданс) аналита R .

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ($K, \text{См}$) – это величина обратная электрическому сопротивлению.

$$K = \chi \frac{S}{l} = \frac{\lambda S}{Vl} = \frac{\lambda^0 - A\sqrt{C} \cdot S}{Vl}$$

где K – электропроводность раствора;
 l – расстояние между электродами;
 S – площадь поверхности электродов;
 V – разведение (разбавление)
 χ – удельная электропроводность.

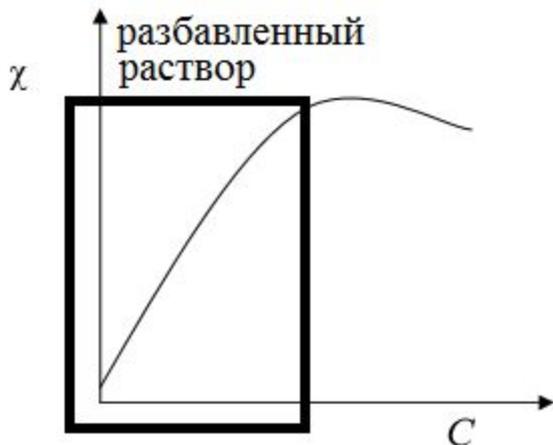
УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ($\chi, \text{См/см}$) – это

электропроводность 1 см^3 раствора, находящегося между электродами с площадью $S = 1 \text{ см}^2$ и расстоянием между ними $l = 1 \text{ см}$.

$$\chi = \alpha \cdot C \cdot (z^+ \lambda^+ + z^- \lambda^-),$$

α – степень диссоциации;
 C – концентрация, моль экв/см³;
 z^+ и z^- – заряды ионов;
 λ^+ и λ^- – подвижности ионов.

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ БИОСЕНСОРЫ:



No	Substance	Enzyme
1	Organophosphorous pesticides	Acetylcholinesterase, Butyrylcholinesterase
2	Heavy metal ions	Urease Alkaline phosphatase
3	Formaldehyde	Alcoholoxidase
4	4-Chlorophenol	Tyrosinase
5	Triazine herbicides	Tyrosinase
6	Carbamate pesticides	Acetylcholinesterase
7	Nitrate	Nitrate reductase
8	Proteins as marker of DOC	Proteinase K

Кондуктометрические имеют ряд преимуществ по сравнению с амперометрическими биосенсорами – миниатюрнее, крупномасштабное производство, недорогие технологии.

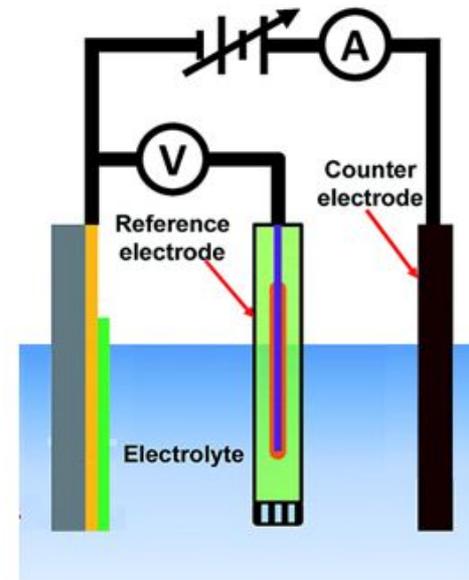
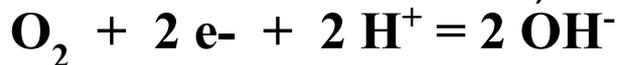
ПРИМЕНЕНИЕ:

- анализ сложных газовых смесей (по изменению электрической проводимости раствора поглотителя, который селективно реагирует с определяемым газом)
- определение общего содержания электролитов в растворе (например, определение солей в минеральной, морской, речной воде);
- контроль качества дистиллированной воды (наиболее эффективный метод !);

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ ТРАНСДЬЮСЕРЫ

22

- Это сенсоры, построенные по типу двух- и трех-электродной полярографической ячейки открытого или закрытого типа. Ячейка включает индикаторный электрод из платины (ртути, серебра), который отделен от анализируемой среды избирательно проницаемой мембраной.
- Электроды могут быть **дополнительно модифицированы полимерными материалами** (еще до введения БТЭ), медиаторами электронного переноса, стабилизаторами для повышения чувствительности.
- **Предел обнаружения** 10^{-5} - 10^{-3} моль/л.
- Во время электролиза индикаторный электрод может выступать как анодом, так и катодом.
- **В основе действия электрода электрохимическая реакция** (восстановление/окисление)



АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА



ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ПРИЛОЖЕНИЯ

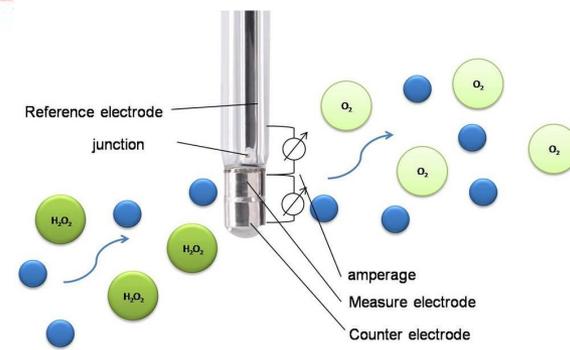
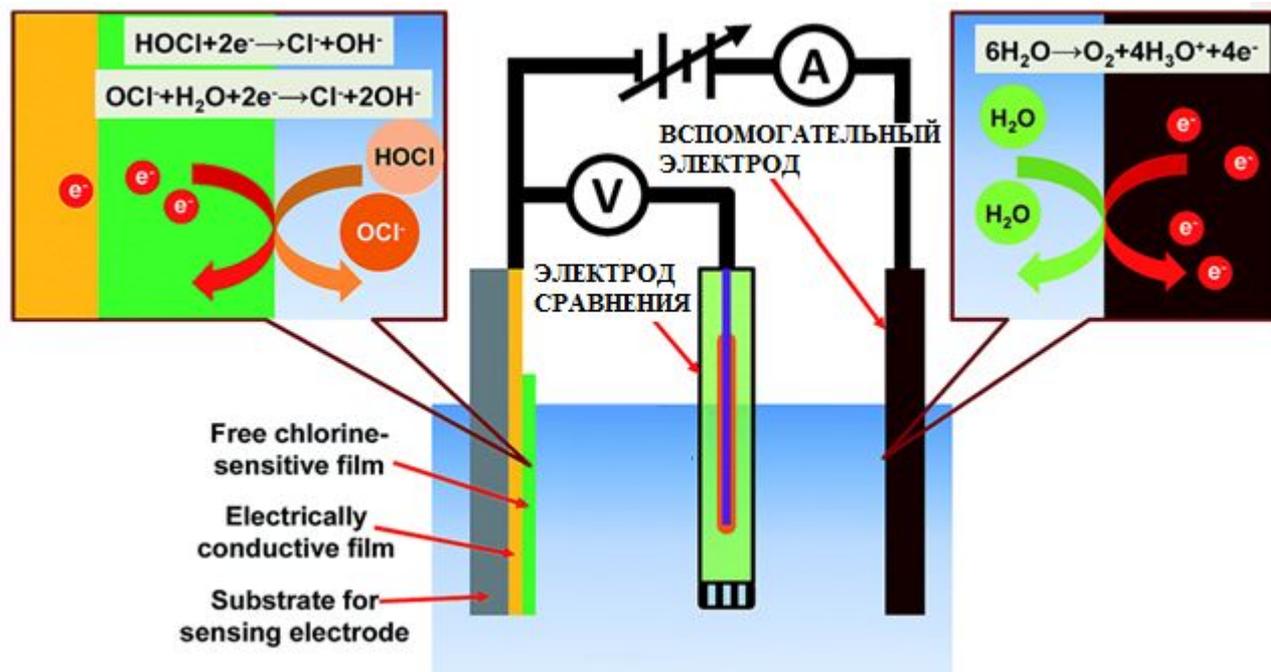
Амперометрический сенсор модели 499А сделан из высокопрочного материала Noryl (окись полифенилена) и при использовании имеет возможность производить непрерывные измерения. Стандартный вариант включает заменяемую мембрану и компенсатор температуры (ТДС (температурный датчик сопротивления) РТ-100 или термистор [3К или 3К/5К]) и давления, чтобы гарантировать точность показаний. Прочная конструкция допускает проведение непрерывных измерений в течение многих месяцев даже в жестких условиях эксплуатации. Уменьшено время на обслуживание и это обслуживание легко сделать без использования специальных инструментов. Сенсоры совместимы с моделью 1054 и Delta анализаторами (смотрите Таблицу 1-2 где указаны специальные модели анализаторов).

ОСОБЕННОСТИ И ПРИМЕНЕНИЯ СЕНСОРА РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА

Модель 499А DO создана для непрерывного измерения растворенного кислорода в полном диапазоне 0 - 20 ppm (мг/л) или насыщенности 250% в коммунальной сточной воде, промышленной сточной воде и отстойных резервуарах. Другой типичной областью применения является использование на предприятиях пищевой промышленности и полях аэрации.

Модель 499А DO состоит из золотого катода, серебряного анода и мембраны из Teflon¹ (тефлон). Электролитом является 1 N KCl/AgCl. Кислород диффундирует через мембрану, в присутствии электролита между анодом и катодом происходит электрохимическая реакция. Результирующий ток пропорционален количеству кислорода, прошедшего через мембрану.

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ ПРИНЦИП ПРЕОБРАЗОВАНИЯ



В основе работы амперометрического трансдюсера лежит явление электрохимической поляризации. Так, если на ячейку приложить внешнее напряжение, превышающее величину электродного потенциала, то произойдет электродная электрохимическая реакция на границе раздела индикаторный электрод/электролит (окисление или восстановление), обмен заряженными частицами ((электронами и ионами))

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ ТРАНСДЮСЕРЫ



	кислородный электрод	перекисный электрод	феррицианидный электрод
Электрохимическая реакция	восстановление кислорода на катоде $\text{O}_2 + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}^+ = 2 \text{OH}^-$	окисление перекиси водорода на аноде $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	окисление феррицианида на аноде $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^-$
Величина приложенного потенциала	-0,7 В	+ 0,68 В	+0,2 В
Конструкция электрода	закрытая амперометрическая ячейка, включающая платиновый (серебряный, золотой) катод и серебряный (никелевый) анод, закрытые газопроницаемой мембраной	открытая амперометрическая ячейка, включающая платиновый (золотой, никелевый, графитовый) анод и платиновый (серебряный, золотой) катод, без селективной мембраны	открытая амперометрическая ячейка, включающая платиновый анод и каломельный катод
Селективность	селективность высокая, линейная зависимость тока от концентрации кислорода	селективность высокая	селективность высокая

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ ТРАНСДЬЮСЕРЫ



Преимущества: большей частью высокая селективность и точность. **Селективность** электрода определяется главным образом природой материала поверхности и величиной приложенного потенциала, при котором происходят электрохимические реакции с участием аналита.

Недостаток: малый диапазон измеряемых концентраций (в пределах 1-2 порядка, 10^{-5} - 10^{-3}) и подверженность воздействию электромагнитных полей

Аналиты: кислород, перекись водорода, ферроцианид калия, лактат, моноамины, оксалат, формальдегид, этанол, холестерол, гликоллакт.

СРАВНЕНИЕ ТРАНСДЬЮСЕРОВ

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ	ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ
наличие массопереноса, малый срок службы	отсутствие массопереноса, длительный срок службы
малый диапазон измеряемых концентраций (в пределах 1 порядка)	большой диапазон измеряемых концентраций (3-4 порядка)
высокое энергопотребление	низкое энергопотребление
высокая точность	средняя точность
сигнал зависит от величины поверхности раздела электрод/электролит	сигнал не зависит от геометрических размеров

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЕ ТРАНСДЬЮСЕРЫ

28



Электрические схемы кулонометрических и амперометрических трансдюсеров отличаются условиями проведения электролиза. Кулонометрические электроды имеют большую поверхность, что создает условия для полного электропревращения определяемого вещества в ячейке. Электроды сравнения обеспечивают протекание тока в цепи длительное время без собственной поляризации, поэтому их изготавливают из фольги или спеченных порошков металлов.

Кулонометрические биосенсоры определяют количество вещества, преобразованного в ходе реакции электролиза путем измерения заряда (в кулонах) потребления или производства. Результаты анализа вычисляют по закону Фарадея.

$$M = \frac{A}{Fn} It = \frac{1}{F} \cdot \frac{A}{n} Q,$$

где M — количество определяемого иона или элемента, г; F — число Фарадея (96 500 к); A — атомный вес элемента; n — количество электронов, принимающих участие в электрохимическом окислении-восстановлении данного иона или элемента; I — сила тока, а; t — время электролиза, сек; Q — количество электричества, к.



2017

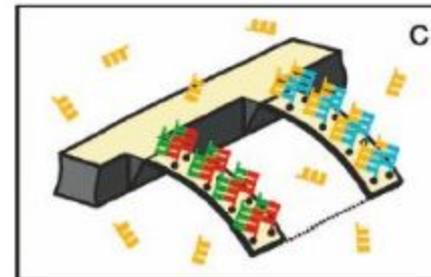
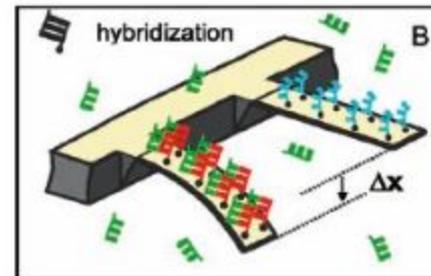
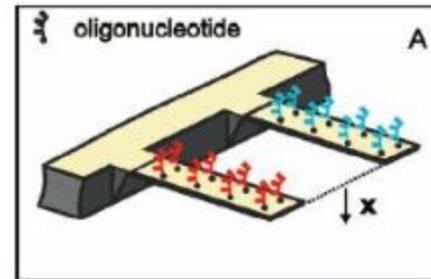
СПАСИБО!



- 1. Типы электродов сравнения, используемых в конструкциях потенциометрических биосенсоров.**
- 2. Наиболее распространенные типы используемых биосенсорных систем.**
- 3. Перечислите требования, которые предъявляют к трансдьюсеру.**

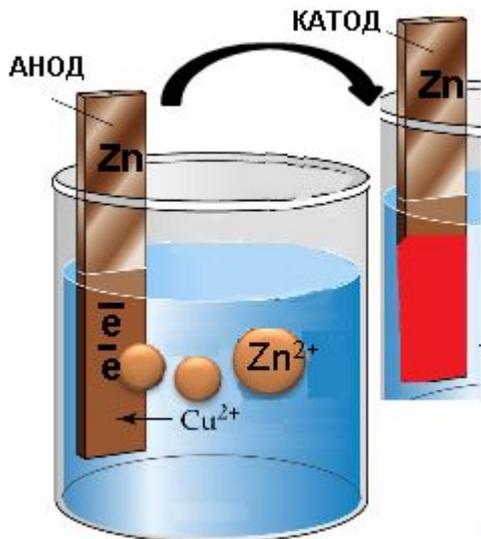
Cantilever-based biosensing

- static bending
- frequency change
- reference is required





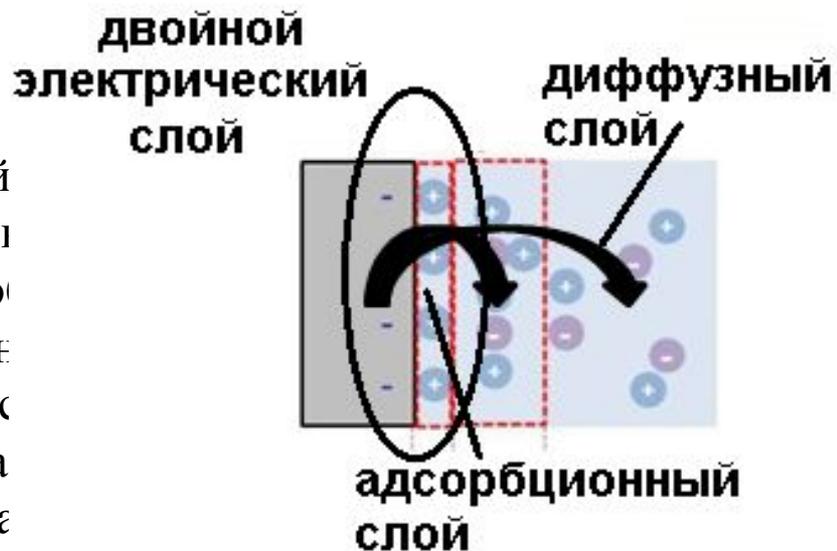
ОСНОВНАЯ СТАДИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ



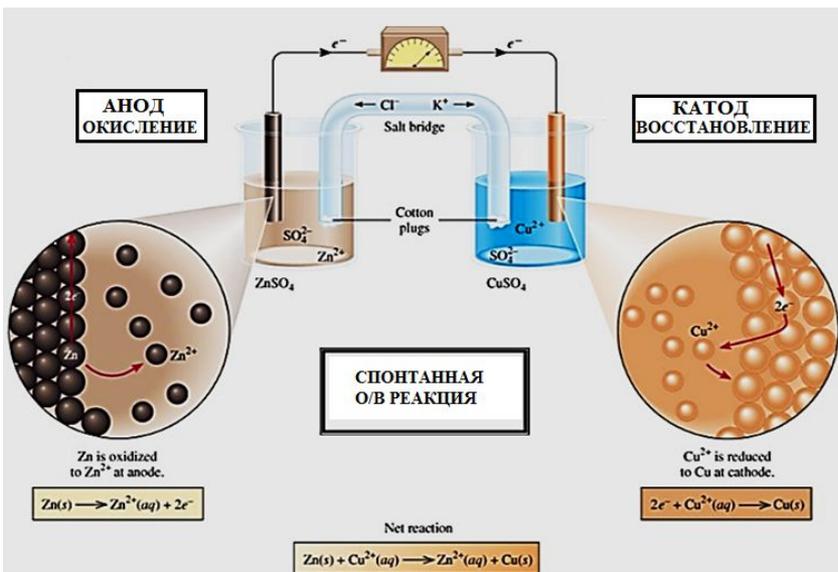
Аналитический сигнал при работе трансдьюсера возникает в результате электрохимической реакции- гетерогенной реакции переноса электронов или ионов через границу раздела электрод/электролит.

Двойной электрический слой, возникающий на границе между электродом (проводником первого рода) и электролитом, представляет собой своеобразный конденсатор. Одна из пластин его – поверхность электрода, вторая – приэлектродный ионный слой, состоящий из адсорбционной и диффузной частей. Скачок потенциала ΔE между «пластинами» этого конденсатора пропорционален плотности заряда q двойного электрического слоя, т. е.

$$q = C_{д.с.} \cdot \Delta E$$



ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ



Возникновение на границах разных фаз (металл – электролит, исходное вещество – электролит) *электрохимических потенциалов*;
Зависимость величины потенциалов от температуры;

Возникновение на границах фаз *двойных заряженных слоев*, обладающих емкостью, подобно плоскому конденсатору (поэтому ячейка с веществом и электродами может быть описана эквивалентной схемой в виде резистивно-емкостной цепи);

Изменение величины потенциала между металлом и электролитом при протекании тока через электроды (эффект *поляризации* электродов);

Изменение величины тока, обусловленное разной шероховатостью электрода, т. Е. Его площадью контакта с электролитом;

Изменение потенциала электрода при окислении его электролитом;

Возникновение эффекта *электролиза* (выделения ионов в виде вещества на электроде) при протекании постоянного тока через раствор, что уменьшает концентрацию ионов в растворе.