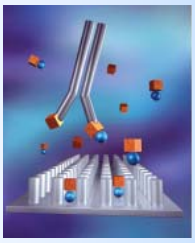
Μάμαντος Προδρομίδης

Επίκουρος Καθηγητής Αναλυτικής Χημείας
Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Ηλεκτροχημικοί Αισθητήρες & Βιοαισθητήρες



Ιωάννινα 2010

*Ε*ισαγωγικό σημείωμα

Το βιβλίο αυτό αποτελεί μια βελτιωμένη έκδοση των σημειώσεων του συγγραφέα για το μάθημα επιλογ «***Ηλεκτροχημικοί Αισθητήρες και Βιοαισθητήρες***», το οποίο διδάσκεται στο 8^{ο} εξάμηνο στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Σκοπός του βιβλίου είναι η γνωριμία του αναγνώστη με το γνωστικό αντικείμενο των *Ηλεκτροχημικών Αισθητήρων και Βιοαισθητήρων* και όλων των επιμέρους τεχνικών και μεθόδων που χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη, μελέτη και εφαρμογή αυτών στη σύγχρονη χημική ανάλυση. Βασική επιδίωξη του συγγραφέα αποτέλεσε η δημιουργία ενός εκπαιδευτικού εγχειριδίου πάνω στο συγκεκριμένο γνωστικό αντικείμενο, αφού η σχετική βιβλιογραφία αποτελείται κυρίως από συλλογές άρθρων ανασκόπησης με έμφαση στην καταγραφή της εξέλιξης του αντικειμένου σε ερευνητικό επίπεδο.

Μετά από μια σύντομη αναδρομή σημαντικών σταθμών στην εξέλιξη της ηλεκτροχημείας, δίνονται εν συντομία κάποιες βασικές εισαγωγικές έννοιες, ενώ στα επόμενα κεφάλαια αναπτύσσεται η αρχή λειτουργίας των τεχνικών της κυκλικής βολταμμετρίας, της χρονοκουλομετρίας/αμπερομετρίας και της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης. Ακολουθεί ένα κεφάλαιο σχετικά με την ακινητοποίηση βιομορίων στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων ή σε άλλα υλικά στήριξης (το πιο σημαντικό στάδιο στην ανάπτυξη ενός βιοαισθητήρα) και στη συνέχεια επιχειρείται μια συστηματική παρουσίαση διαφόρων τύπων αμπερομετρικών χημικών αισθητήρων, αμπερομετρικών ενζυμικών βιοαισθητήρων και εμπεδησιομετρικών (ανοσοχημικών) βιοαισθητήρων.

Η παρούσα ύλη έχει στηριχθεί εν πολλοίς στις διδακτορικές διατριβές του συγγραφέα (1997), αγαπητών συναδέλφων και συνεργατών, όπως της Δρ. Αγγελικής Φλώρου (2001) και του Δρ. Δημητρίου Στεργίου (2007) και των μεταπτυχιακών μου φοιτητών, Δρ. Αικατερίνης Μαντζίλα (2009), Κωνσταντίνας Μαλάμου (Μ.Δ.Ε, 2006), Αντώνη Πουρνάρα (Μ.Δ.Ε. 2008) και Κυριακής Καρδίμη (Μ.Δ.Ε. 2010). Ως εκ τούτου τους ευχαριστώ όλους θερμά, αφού χωρίς την πολύτιμη βοήθεια τους δε θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωση της συγγραφικής αυτής προσπάθειας.

Μ. Προδρομίδης
Ιωάννινα 2010

*Π*εριεχόμενα

	Σελίδα
Σημαντικοί σταθμοί στην εξέλιξη της ηλεκτροχημείας	i
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ	
1.1. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	1
1.1.1. Γαλβανικά και ηλεκτρολυτικά στοιχεία	1
1.1.2. Φαρανταϊκές και μη–φαρανταϊκές διεργασίες	6
1.1.3. Πόλωση ηλεκτροδίου	8
1.1.4. Υπέρταση	9
1.1.5. Ωμική πτώση τάσης	10
1.1.6. Ηλεκτρόδια αναφοράς	10
1.1.7. Αντιστρεπτότητα ηλεκτροχημικών στοιχείων	11
1.2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΔΙΠΛΟΣΤΙΒΑΔΑΣ	12
1.2.1. Δυναμικά ηλεκτροδίων και ηλεκτροχημικών στοιχείων	17
1.3. ΤΡΟΠΟΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ	18
1.3.1. Μετανάστευση ιόντων	20
1.3.2. Γραμμική διάχυση – νόμοι διάχυσης	21
1.4. ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ – ΑΡΙΘΜΟΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ	23
1.5. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ	24
1.6. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ	29
1.6.1. Παράγοντες που επηρεάζουν την κινητική αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου	29
1.6.2. Ταχύτητα ηλεκτροχημικών αντιδράσεων	31
1.6.3. Συνθήκες ισορροπίας	33
1.7. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑ-ΧΡΟΝΟΤΕΧΝΙΚΕΣ	
2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	39
2.2. ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ	40
2.2.1. Κυκλοβολταμμετρική συμπεριφορά ηλεκτρενεργών ουσιών	41
2.2.2. Προσρόφηση ηλεκτρενεργών ουσιών	47
2.2.3. Κυκλοβολταμμετρική συμπεριφορά προσροφημένων ηλεκτρενεργών ουσιών	51
2.2.3.1. Συμπεριφορά χημικά τροποποιημένων ηλεκτροδίων	55

2.2.4. Κυκλοβολταμμετρική συμπεριφορά ηλεκτροχημικών συστημάτων με πολλές ηλεκτρενεργές ουσίες ή με ηλεκτρενεργό ουσία πολλών ενεργών κέντρων 56
2.3. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ 58
2.4. ΧΡΟΝΟΚΟΥΛΟΜΕΤΡΙΑ–ΧΡΟΝΟΑΜΠΕΡΟΜΕΤΡΙΑ 59
2.4.1. Χρονοαμπερομετρία 63
2.4.2. Χρονοκουλομετρία 64
2.4.2.1. Προσρόφηση 64
2.4.2.2. Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που συνοδεύονται από ομοιογενείς χημικές αντιδράσεις 67

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΕΜΠΕΔΗΣΗΣ

3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ 69
3.2. ΓΕΝΙΚΗ ΘΕΩΡΗΣΗ 70
3.3. Ο ΟΡΟΣ ΕΜΠΕΔΗΣΗ 73
3.4. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΕΝΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ EIS 75
3.4.1. Κυματομορφές διέγερσης 75
3.4.2. Εύρος συχνοτήτων 77
3.5. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΕΜΠΕΔΗΣΗΣ 78
3.6. ΑΠΛΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΥΚΛΩΜΑΤΩΝ 79
3.7. ΚΑΤΑΝΕΜΗΜΕΝΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΥΚΛΩΜΑΤΩΝ 82
3.8. ΚΥΚΛΩΜΑ RANDLES 84
3.9. ΦΑΣΜΑΤΑ ΕΜΠΕΔΗΣΗΣ «ΣΥΝΘΕΤΩΝ» ΚΥΚΛΩ ΜΑΤΩΝ 89
3.10. ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΕΜΠΕΔΗΣΗΣ 92
3.11. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ 93
3.11.1. Αναλυτές απόκρισης συχνότητας 94
3.11.2. Ενισχυτές εγκλείδωσης 96
3.11.3. Διάταξη ολοκλήρωσης φορτίου 96

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΒΙΟΜΟΡΙΩΝ

4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ 99
4.2. ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΣΗ ΕΝΖΥΜΩΝ 99
4.3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΒΙΟΜΟΡΙΩΝ 101
4.4. ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΣΗΣ 102
4.4.1. Προσρόφηση 102
4.4.2. Ενθυλάκωση σε ημιπερατά υλικά 103
4.4.3. Παγίδευση βιομορίων σε πηκτή πολυμερούς 104
4.5. ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΣΗΣ 105

4.5.1. Διασταυρούμενη σύνδεση 106
4.5.2. Ομοιοπολική σύνδεση 107
4.5.2.1. Μέθοδος καρβοδιϊμιδίου 108
4.5.2.2 Μέθοδος γλουταραλδεύδης 111
4.5.2.3. Μέθοδος βρωμοκυανίου 112
4.5.2.4. Μέθοδος διαζώτωσης 113
4.5.2.5. Μέθοδος χλωροκυανουριδίου 113
4.6. ΑΥΤΟ-ΔΙΑΤΑΣΣΟΜΕΝΕΣ ΜΟΝΟΣΤΙΒΑΔΕΣ 114
4.6.1. Σύνδεση χρυσού – θειολών 114
4.6.1.1. Διάφοροι τύποι θειολών 117
4.6.2. Στιβάδες σιλανίων 120
4.7. ΕΙΔΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΣΗΣ 121
4.7.1. Σύπλοκο αβιδίνης – βιοτίνης 121
4.7.2. Σύμπλοκο Ni–NTA και ιστιδίνης 122
4.7.3. Ακινητοποίηση μέσω βορονικών οξέων 124
4.8. ΥΛΙΚΑ ΣΤΗΡΙΞΗΣ 125
4.9.1. Πορώδης ύαλος 126
4.9.2. Κυτταρίνη 126
4.9.3. Άγαρ(οζη), Sepharose 126
4.9.4. Άμυλο, δεξτρίνη (Sephadex) 127
4.9.5. Ακρυλικά συμπολυμερή 127
4.9.6. Νάιλον 127
4.9.7. Υλικά στερεών ηλεκτροδίων 128

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΧΗΜΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ

5.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ 131
5.2. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ 131
5.3. ΥΛΙΚΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ 133
5.3.1. Ηλεκτρόδια μετάλλων 133
5.3.2. Ηλεκτρόδια ημιαγωγών 134
5.3.3. Ηλεκτρόδια άνθρακα 134
5.3.3.1. Πυρολυτικός γραφίτης 135
5.3.3.2. Πολυκρυσταλλικός γραφίτης 135
5.3.3.3. Γραφίτης φασματοσκοπικής καθαρότητας 136
5.3.3.4. Πάστα γραφίτη 136
5.3.3.5. Υαλώδης άνθρακας 137
5.3.3.6. Ανθρακονήματα 138
5.3.3.7. Ηλεκτρόδια αδάμαντα νοθευμένα με βόριο 138
5.3.3.8. Νανοσωλήνες άνθρακα 139

5.3.4. Μικρο και νανοηλεκτρόδια 140
5.3.5. Τεχνική εκτύπωσης μέσω πλέγματος 146
5.4. ΧΗΜΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ 149
5.5. ΒΑΣΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ ΑΜΠΕΡΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ 150
5.5.1. Αμπερομετρικοί αισθητήρες τροποποιημένοι με διαμεσολαβητές μεταφοράς φορτίου 151
5.5.2. Αμπερομετρικοί αισθητήρες με πολυμερικές επικαλύψεις 153
5.5.2.1. Αγώγιμες πολυμερικές μεμβράνες 153
5.5.2.2. Μη αγώγιμες πολυμερικές μεμβράνες 157
5.5.3. Αμπερομετρικοί αισθητήρες πηκτής-λύματος (sol-gel) 158
5.6. ΜΕΛΕΤΗ ΕΝΟΣ ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΔΙΑΜΕΣΟΛΑΒΗΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΦΟΡΤΙΟΥ 159
5.6.1. Υπολογισμός επιφανειακής συγκέντρωσης 159
5.6.2. Υπολογισμός ενεργής επιφάνειας των ηλεκτροδίων 161
5.6.3. Υπολογισμός φαινομενικής σταθεράς ταχύτητας k^o 163
5.6.4. Σχηματισμός μονομοριακής στιβάδας 164
5.6.5. Υπολογισμός pK του ακινητοποιημένου διαμεσολαβητή 165
5.6.6. Αξιολόγηση της ηλεκτροκαταλυτικής δραστικότητας 167

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΑΜΠΕΡΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΒΙΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ

6.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ 169
6.2. ΒΑΣΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ ΑΜΠΕΡΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΒΙΟΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ 171
6.2.1. Ηλεκτρόδιο (βιοαισθητήρας) οξυγόνου 172
6.2.2. Ηλεκτρόδιο (βιοαισθητήρας) H_2O_2 173
6.2.3. Ηλεκτρόδιο (βιοαισθητήρας) NADH 174
6.3. ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΣΤΗ ΧΡΗΣΗ ΑΜΠΕΡΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΒΙΟΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ 175
6.4. ΑΜΠΕΡΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΒΙΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΓΛΥΚΟΖΗΣ 176

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 : ΕΜΠΕΔΗΣΙΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΒΙΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ

7.1. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΧΩΡΗΤΙΚΩΝ ΒΙΟΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ 187
7.2. ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΕΜΠΕΔΗΣΙΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΒΙΟΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ 190
7.3. ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ 193

Βιβλιογραφία 203