

SENZORI ELECTROCHIMICI: INGINERIA ȘI PRINCIPII DE FUNCȚIONARE

Simon BUSUIOC

Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor,
Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Republica Moldova

Autorul corespondent: Simon Busuioc, simon.busuioc@cnstm.utm.md ORCID ID 0009-0006-2601-4015

Îndrumătorul/coordonatorul științific **Eduard MONAICO**, dr., conf. cerc., Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Republica Moldova

Rezumat. În această lucrare se explorează fundamental senzorii electrochimici, dispozitive cruciale în diverse domenii datorită trăsăturilor lor unice. Se explică conceptele de bază ale transferului de electroni și reacțiilor electrochimice la suprafața electrozilor. Lucrarea dezvăluie principiile de funcționare ale celor trei tipuri principale de senzori electrochimici: amperometrici, potențiometrici și conductometrici. Fiecare tip este distins de metoda sa unică de înregistrare a semnalului: senzorii amperometrici măsoară curentul, cei potențiometrici măsoară diferența de potențial, iar cei conductometrici măsoară modificările în conductivitate. Articolul accentuează rolul critic al acestor semnale în cuantificarea concentrației de analit și adresează factorii ce influențează performanța sensorului. Pentru a ilustra semnificația lor practică, se discută pe scurt diversele aplicații ale senzorilor electrochimici în monitorizarea mediului, îngrijirea sănătății și controlul proceselor industriale. Această sinteză oferă o explorare concisă, dar cuprinzătoare, a principiilor de funcționare și semnalelor obținute ale acestor instrumente analitice versatile.

Cuvinte cheie: Substrat funcționalizat, nanoparticule de metal, analit chimic, selectivitate, nanostructuri semiconductoare

1. Introducere

Senzorii electrochimici au devenit fundamentul chimiei analitice datorită capacității lor de a converti reacțiile chimice în semnale electrice măsurabile. Acești senzori oferă o suită puternică de avantaje, inclusiv sensibilitate înaltă, dimensiuni compacte și capabilități de analiză în timp real. Acest lucru a favorizat adoptarea lor pe scară largă în diverse domenii, de la monitorizarea mediului și diagnosticarea medicală până la controlul proceselor industriale și analiza siguranței alimentelor.

La baza acestor senzori se află principiul fundamental al electrochimiei, unde reacțiile chimice de la interfața electrod-electrolit sunt transduse în curent electric, potențial sau impedanță. Acest articol analizează funcționarea a trei tipuri principale de senzori electrochimici: amperometrici, potențiometrici și conductometrici. Se oferă o examinare detaliată a componentelor lor și a rolurilor lor specifice în generarea semnalului. Mecanismele de extragere a semnalului pentru fiecare tip de senzor vor fi explorate cuprinzător. În final, se va discuta despre diverse strategii folosite pentru a optimiza performanța acestor senzori, asigurând eficacitatea acestora într-o multitudine de aplicații analitice.

2. Principiile de lucru

Funcționarea senzorilor electrochimici se bazează pe conversia reacțiilor chimice la suprafața electrodului într-un semnal electric măsurabil (curent sau voltaj).

2.1 Componente

- Electrolit:** Soluție neutră care, la aplicarea unei diferențe de potențial (anod-catod), disociază în cationi și anioni și asigură conducția electrică prin transportul acestor ioni. La alegerea electrolitului se ia în considerație: compatibilitatea cu electrodul de măsurare și cu analitul, dar și conductivitatea ionică eficientă ca să asigure un curent electric. Soluțiile apoase cu săruri dizolvate sunt mai des utilizate, pe când cele non-apoase există pentru aplicații foarte specifice [1].
- Analit** – o substanță chimică a cărei cantitate, la introducerea în electrolit, se dorește a fi măsurată. Acest analit induce o reacție chimică și schimbă valoarea curentului, voltajului sau a conductivității proporțional cu cantitatea de analit introdusă.
- Electrod de măsurare (WE - working electrode):** Este electrodul la care reacțiile de interes au loc. Analitul dorit difuzează prin soluție și ajunge la suprafața acestui electrod. Aici are loc reacția principală, fie oxidare (pierdere de electroni) sau reducere, redox (căpătare de electroni).

Această reacție este fundamentală pentru generare de semnale electrice pe care un senzor îl poate măsura.

- **Selectivitatea:** Se dorește ca electrodul să intre în reacție doar cu analitul de interes, însă unele componente din soluție la fel pot participa la reacția chimică. Aceste reacții nedorite pot crea zgomote de semnal și afecta acuratețea de detecție. De aceasta se preferă a se utiliza metale sau semiconductori care sunt selectivi pentru anumite grupe funcționale sau molecule [2]. Alternativ, suprafața se poate modifica prin depuneri sau agenți de chelatare [3].
 - **Stabilitate:** Este necesar ca electrodul de măsurare să posedă stabilitate chimică și electrică pentru a face față cu stresul de operare. Material comun pentru acești electrozi este platina. În unele cazuri, suprafața se modifică prin acoperiri cu straturi continue de material sau nanoparticule pentru a asigura selectivitatea pentru anumiți analiți [2].
- Electrod invers (CE - counter electrode):** Are rol de electrod complementar ce asigură închiderea circuitului electric în cadrul senzorului, și facilitează echilibrul de sarcini care este de regulă perturbat de reacțiile de la electrodul de măsurare. Platina sau alte materiale inerte sunt utilizate în calitate de electrod invers [3].
 - Electrod de referință (RE - reference electrode):** Acest electrod oferă un potențial de referință ce ajută la evitarea fluctuațiilor de tensiune și permite repetarea cu exactitate a experimentelor. Potențialul la acest electrod rămâne constant pe parcursul operațiunilor senzorului. Pentru electrozii de referință se folosesc de regulă electrozi de hidrogen, calomel, argint și clorură de argint (Ag/AgCl) [4].

2.2 Extragerea semnalelor

Există 3 moduri principale de a măsura semnalul electric în dependență de tipul senzorului, după cum este demonstrat în Figura 1.

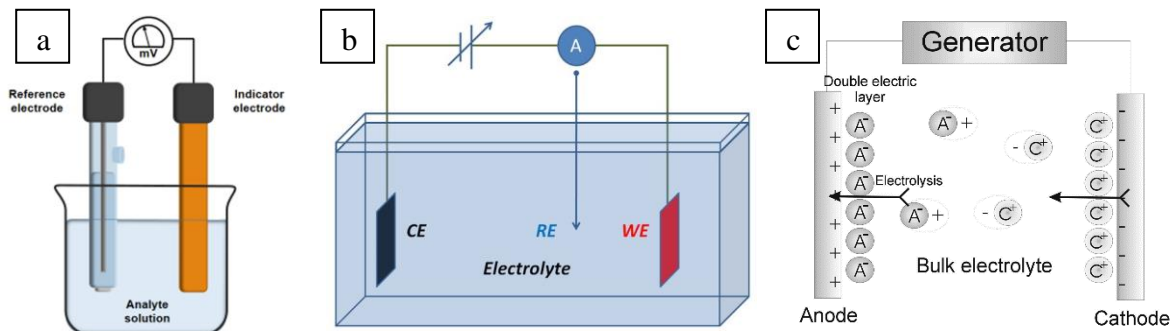


Figura 1. (a) Senzor potențiomtric [5]. (b) Senzor amperometric [6]. (c) Senzor conductometric [7]

2.2.1 Senzori potențiometrici

Acest senzor măsoară diferența de potențial dintre electrodul de măsurare și cel de referință care apare când introducem un analit specific (Fig. 1a). În dependență de cantitatea analitului introdus se va schimba și valoarea tensiunii electrice.

- **Curent minim:** Senzorul este proiectat ca să măsoare diferența de tensiune, nu de curent. Un flux de curent poate altera reacția chimică de la electrozi și complica procesul de măsurare. Dar ținând curentul aproape de zero cu un voltmetru de impedanță înaltă, influența curentului devine neglijabilă.
- **Avantaje:** Senzorul potențiometric oferă sensibilitate înaltă ce permite detecția de variații mici a concentrației de analit. De asemenea configurarea este simplă, este necesar doar un voltmetru cu impedanță înaltă și un electrod de referință.
- **Limitări:** Domeniul de tensiune măsurabil în potențiometrie poate fi limitat, făcându-l mai puțin potrivit pentru situațiile în care trebuie cuantificată o gamă largă de concentrații de analiți. De asemenea timpul de răspuns este mai lent decât cel al senzorului amperometric, deoarece are nevoie de timp să ajungă la o stare de echilibru cu un flux de curent minim.

Aplicații cu senzori potențiometrici:

1. **Analizatoare de gaze din sânge:** Este utilizat la măsurarea cantităților de analit din sânge precum potasiu, sodiu și diverse cloruri [7].
2. **Monitorizarea mediului:** Monitorizarea poluanților precum fluoride, nitrați, cloruri din apă și probe de sol [8].
3. **Contor pH:** Controlarea și monitorizarea reacțiilor chimice în laboratoarele de studii chimice și biologice [8].

2.2.2 Senzori amperometrici

Măsoară curentul între electrodul de măsurare și electrodul invers (a se vedea Fig. 1b). Senzorul aplică o tensiune constantă la electrodul de măsurare. Valoarea tensiunii trebuie să fie aleasă potrivit pentru a asigura reacția electrochimică a analitului (oxidare sau reducere) într-o manieră măsurabilă. Măsurarea se efectuează cu ajutorul unui ampermetru. Cu cât mai mare este concentrația analitului, cu atât mai rapidă este rata de reacții la electrodul de măsurare, și respectiv și curentul măsurat.

- **Avantaje:** Poate măsura o variație mai mare de analiți, comparativ cu senzorul potențiometric. De asemenea și rata de răspuns este mai mare.
- **Limitări:** Sensibilitate joasă pentru concentrații mici de analit. Instrumentația utilizată poate fi mai complexă deoarece necesită circuite adiționale pentru a controla cu precizie tensiunea aplicată și de măsurare a curentului cu acuratețe.

Aplicații cu senzori amperometrici:

- a) **Senzori de glucoză:** Măsoară curentul generat de oxidarea glucozei la suprafața electrozului, fiind de o importanță majoră pentru pacienții cu diabet [9].
- b) **Biosenzori:** Pot fi integrați cu elemente de recunoaștere biologică precum enzime și anticorpi, pentru a detecta selectiv biomolecule specifice precum toxine, patogeni sau biomarkeri [10].
- c) **Monitorizarea mediului:** Sunt folosiți la detectarea pesticidelor și a metalelor grele [11].
- d) **Senzori de gaz:** Senzorii amperometrici pot fi utilizați pentru a detecta diferite gaze prin măsurarea curentului generat de oxidarea sau reducerea lor la suprafața electrozului [12].

2.2.3 Senzori conductometrici

Acest senzor măsoară conductivitatea electrică a unei soluții (fig. 1c). De regulă are doi electrozi din material conductiv (platină, oțel inoxidabil sau grafit) la care se aplica curent alternativ. Conductivitatea soluției influențează ușurința cu care circulă curentul alternativ între

electrozi. Conductivitate mai mare (mai mulți ioni) înseamnă un curent măsurat mai mare. Sunt urmărite schimbările în conductivitate și corelate cu concentrația analitului.

- **Avantaje:** Design-ul este simplu și cost-eficient, constând din doi electrozi, sensibilitate înaltă ce poate detecta schimbări în conductivitate cu ușurință, timp de răspuns mic și poate fi utilizat într-o gamă largă de aplicații.
- **Limitări:** Măsoară doar conductivitatea totală, nu tipul specific de ioni, alte tehnici sunt necesare pentru identificarea ionilor. Conductivitatea este dependentă de temperatură, ce necesită calibrare sau compensarea temperaturii dacă se măsoară la diferite temperaturi. De asemenea nu este potrivit pentru detecția analiților non-ionici.

Aplicații cu senzori conductometrici:

1. Monitorizarea calității apei: Se efectuează prin măsurarea cantității de solide dizolvate în apă, ce indică concentrația totală de ioni. Este folosit pentru întreținerea piscinelor și acvariilor, controlul proceselor industriale și monitorizarea mediului [13].
2. Analize chimice: Poate fi folosit la determinarea concentrației unor ioni specifici într-o soluție printr-o calibrare cu parametri cunoscuți. Este util pentru industria produselor alimentare, farmaceutică și analize chimice de laborator [14].

2.3 Strategii de optimizare a performanței

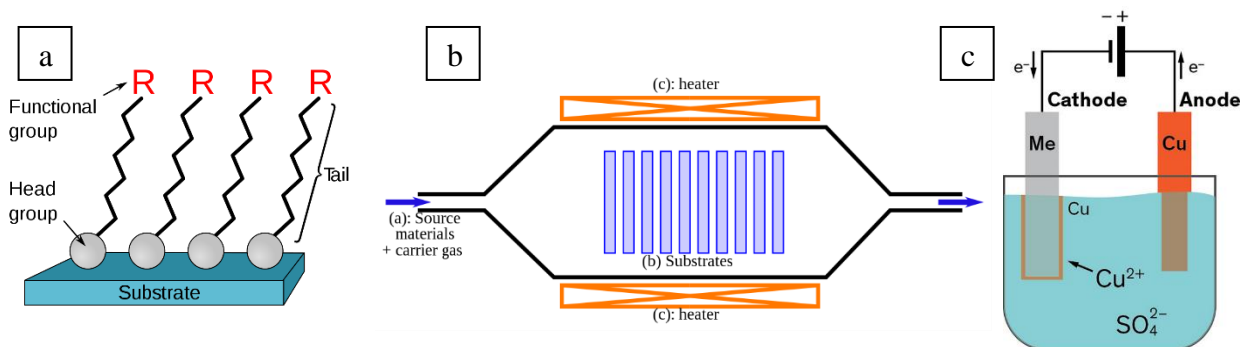


Figura 2. (a) Monostraturi auto-asamblate (SAMs) [15]. (b) Depunerea chimică din fază de vapori (CVD) [16]. (c) Electrodepunere [17]

2.3.1 Tipuri de modificare a electrozilor

Introducerea de nanomateriale/nanoparticule: incorporarea și funcționalizarea cu materiale precum nanoparticule (metale, oxid de metal) sau polimeri conductivi poate îmbunătăți transferul de electroni dintre analit și electrod. Aceasta îmbunătățește sensibilitatea senzorului și timpul de răspuns [18].

Introducerea elementelor de recunoaștere: Grupe funcționale cum ar fi enzime și anticorpi pot fi imobilizați pe o suprafață. Aceștia acționează ca zone de recunoaștere biologică care selectiv atrag analitul de interes, astfel reducând interferența din partea altor specii din soluție [19].

Alterarea suprafeței: Există tehnici de modificare a suprafețelor ce permit control asupra porozității, sarcina suprafeței și hidrofilitate/hidrofobicitate. Aceste tehnici au impact asupra interacțiunii dintre analit și suprafața electrodului [20,21].

2.3.2 Tehnici de modificare a suprafețelor

Monostraturi auto-asamblate (SAMs): Grupe de molecule ordonate cu grupele funcționale aflate la capătul opus de cel lipit de substrat, proiectat pentru recunoaștere moleculară și transfer de electroni [22].

Depunerea chimică din fază de vapori (CVD): Se creează un strat subțire, ca o peliculă, pe suprafața electrodului pentru îmbunătățirea conductivității sau chiar încorporarea unor elemente de recunoaștere [23].

Electrodepunere: depunere de metale sau polimeri conductivi pe suprafața electrodului prin metoda electrochimică [24].

Bio-funcționalizare: Imobilizarea biomoleculilor precum enzime, anticorpi pe suprafață pentru selectivitatea [25].

Concluzii:

Viitorul senzorilor electrochimici deține un potențial imens pentru progresul domeniilor specializate. Explorarea continuă a științei materialelor, în special integrarea nanomaterialelor și a modelelor noi de electrozi, prezintă o direcție cu potențial spre depășirea limitărilor actuale în sensibilitate și selectivitate. Cu atât mai mult, dezvoltarea continuă a tehnicilor de procesare a semnalelor oferă metode bine definite pentru depășirea limitelor de detecție. Combinând aceste progrese tehnologice, senzorii electrochimici continuă să rămână dominanți în diverse aplicații analitice. Diversitatea de morfologii poroase obținute după design de către colaboratorii Centrului Național de Studiu și Testare a Materialelor din cadrul UTM, precum și funcționalizarea cu diferite metale deschide perspectivă de elaborare a senzorilor cu performanțe îmbunătățite [21,26].

Mulțumiri:

Autorul aduce mulțumiri coordonatorului științific dr., conf. Eduard MONAICO pentru suport și asistența tehnică. Lucrarea a fost susținută financiar din cadrul subprogramului instituțional 02.04.02 nr. 4/FI „Elaborarea tehnologiilor și investigarea proprietăților compușilor semiconductori stratificați, nanostructurilor hibride și ale surselor laser”.

Referințe

- [1] A. J. BARD AND L. R. FAULKNER, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications," 2nd ed., John Wiley & Sons, 2000. ISBN: 978-0-471-04372-0
- [2] "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition | Wiley," Wiley.com. Accessed: Apr. 06, 2024. [Online]. Available: <https://www.wiley.com/en-us/Electrochemical+Methods%3A+Fundamentals+and+Applications%2C+2nd+Edition-p-9780471043720>
- [3] J. WANG. Analytical electrochemistry (Vol. 19). Wiley-VCH, 2006.
- [4] F. SCHOLZ *et al.*, Eds., *Electroanalytical Methods*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. doi: 10.1007/978-3-642-02915-8.
- [5] R. L. GIL, C. G. AMORIM, M. C. B. S. M. MONTENEGRO, A. N. ARAÚJO, "Potentiometric detection in liquid chromatographic systems: An overview," *J. Chromatogr. A*, vol. 1602, pp. 326–340, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.chroma.2019.06.006.
- [6] J. LEE, "Electrochemical Sensing of Oxygen Gas in Ionic Liquids on Screen Printed Electrodes," 2014.
- [7] N. JAFFREZIC-RENAULT S. V. DZYADEVYCH, "Conductometric Microbiosensors for Environmental Monitoring," *Sensors*, vol. 8, no. 4, pp. 2569–2588, Apr. 2008. doi: 10.3390/s8042569
- [8] A. L. GONZALEZ AND L. S. WADDELL, "Blood Gas Analyzers," *Topics in Companion Animal Medicine*, vol. 31, no. 1, pp. 27–34, Mar. 2016, doi: 10.1053/j.tcam.2016.05.001.
- [9] Ö. ISILDAK AND O. ÖZBEK, "Application of Potentiometric Sensors in Real Samples," *Crit Rev Anal Chem*, vol. 51, no. 3, pp. 218–231, 2021, doi: 10.1080/10408347.2019.1711013.
- [10] A. ERDEM, H. SENTURK, E. YILDIZ, AND M. MARAL, "Amperometric immunosensor developed for sensitive detection of SARS-CoV-2 spike S1 protein in

- combined with portable device,” *Talanta*, vol. 244, p. 123422, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.talanta.2022.123422.
- [11] A. A. P. FERREIRA *et al.*, “Amperometric Biosensor for Diagnosis of Disease,” in *State of the Art in Biosensors - Environmental and Medical Applications*, IntechOpen, 2013. doi: 10.5772/53656.
- [12] N. R. STRADIOTTO, H. YAMANAKA, M. V. B. ZANONI, “Electrochemical sensors: a powerful tool in analytical chemistry,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 14, pp. 159–173, Apr. 2003, doi: 10.1590/S0103-50532003000200003.
- [13] H. IMAYA, “AP2.1 - Development of amperometric gas sensors for Industrial/environmental usage,” in *Proceedings IMCS 2018*, Vienna, Austria: AMA Service GmbH, Von-Münchhausen-Str. 49, 31515 Wunstorf, Germany, 2018, pp. 356–357. doi: 10.5162/IMCS2018/AP2.1.
- [14] “Applications of Conductometry.” Accessed: Apr. 04, 2024. [Online]. Available: <https://www.pharmastuff4u.com/2014/06/applications-of-conductometry.html>
- [15] M. MASĂR *et al.*, “Determination of chloride, sulfate and nitrate in drinking water by microchip electrophoresis,” *Microchim Acta*, vol. 177, no. 3, pp. 309–316, Jun. 2012, doi: 10.1007/s00604-012-0788-3.
- [16] “Self-assembled monolayer,” *Wikipedia*. Feb. 19, 2024. Accessed: Apr. 05, 2024. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Selfassembled_monolayer&oldid=1208841880
- [17] “Chemical vapor deposition,” *Wikipedia*. Feb. 26, 2024. Accessed: Apr. 05, 2024. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Chemical_vapor_deposition&oldid=1210414850
- [18] E. V. MONAICO, V. V. URSAKI, I. M. TIGINYANU, “Gold coated microstructures as a platform for the preparation of semiconductor-based hybrid 3D micro-nano-architectures,” *Eur. Phys. J. Plus*, vol. 138, no. 9, p. 827, Sep. 2023, doi: 10.1140/epjp/s13360-023-04462-8.
- [19] A. J. BARD, L. R. FAULKNER, AND H. S. WHITE, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, 2022.
- [20] E. V. MONAICO, S. BUSUIOC, AND I. M. TIGINYANU, “Controlling the Degree of Hydrophilicity/Hydrophobicity of Semiconductor Surfaces via Porosification and Metal Deposition,” in 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, vol. 87, I. Tiginyanu, V. Sontea, and S. Railean, Eds., in IFMBE Proceedings, vol. 87. , Cham: Springer International Publishing, 2022, pp. 62–69. doi: 10.1007/978-3-030-92328-0_9.
- [21] E. MONAICO, I. TIGINYANU, AND V. URSAKI, “Porous semiconductor compounds,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 10, 103001, Aug. 2020, doi: 10.1088/1361-6641/ab9477.
- [22] N. SANDHYARANI, “Chapter 3 - Surface modification methods for electrochemical biosensors,” in *Electrochemical Biosensors*, A. A. Ensafi, Ed., Elsevier, 2019, pp. 45–75. doi: 10.1016/B978-0-12-816491-4.00003-6.
- [23] A. M. LENNON-DUMÉNIL *et al.*, “The p41 isoform of invariant chain is a chaperone for cathepsin L,” *EMBO J*, Vol. 20, no. 15, pp. 4055–4064, Aug. 2001, doi: 10.1093/emboj/20.15.4055.
- [24] H. GENG, *Semiconductor Manufacturing Handbook, Second Edition*. McGraw Hill LLC, 2017. ISBN: 9781259587696.
- [25] E.V. MONAICO, E.I. MONAICO, V.V. URSAKI, I.M. TIGINYANU, Porous Semiconductor Compounds with Engineered Morphology as a Platform for Various Applications. *Physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 2300039, 2023. <https://doi.org/10.1002/pssr.202300039>.