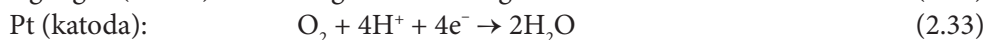


elektrolitu i oddzielone od badanej próbki półprzepuszczalną membraną, która może być wykonana np. z teflonu czy polietylenu. Membrana jest przepuszczalna dla tlenu, a jednocześnie stanowi barierę dla innych składników próbki (także gazowych) oraz zanieczyszczeń. Podczas pomiaru amperometrycznego do elektrod przykładany jest stały potencjał, które wynosi zwykle 0,7–0,8 V względem elektrody chlorosrebrowej. Po przekroczeniu potencjału rozkładowego na elektrodach zachodzą następujące reakcje:



Na anodzie dochodzi do utlenienia srebra, które wchodzi w reakcję z anionami chlorkowymi, czego efektem jest powstanie trudno rozpuszczalnego chlorku srebra. Z kolei na katodzie dyfundujący przez membranę tlen ulega redukcji. W efekcie jest rejestrowany sygnał prądowy, który jest proporcjonalny do stężenia tlenu w elektrolicie lub jego ciśnienia cząstkowego. Elektroda Clarka znalazła zastosowanie w konstrukcji biosensorów, w tym m.in. historycznie pierwszych biosensorów do oznaczania glukozy.

Do najpopularniejszych analitów oznaczanych z użyciem technik amperometrii i woltamperometrii zaliczane są cząsteczki neuroprzekaźników, takich jak: dopamina, epinefryna czy serotonina. Na przestrzeni kilkudziesięciu lat zostało opracowanych wiele rozwiązań, np. w postaci modyfikacji elektrod nanomateriałami, takimi jak nanorurki węglowe, pochodne grafenu, polimery, nanocząstki metali, lub nieorganicznymi modyfikatorami. Miało to służyć jednoczesnemu oznaczeniu tych cząsteczek z uwagi na fakt, że charakteryzują się one zbliżonym potencjałem utlenienia, czego efektem jest nakładanie sygnałów prądowych uniemożliwiających identyfikację poszczególnych związków [20–22].

Innym przykładem analitu wykrywanego z użyciem czujników amperometrycznych jest kwas askorbinowy, który pełni istotną funkcję w metabolizmie, syntezie kolagenu i tworzeniu naczyń krwionośnych oraz kości, jest także stosowany jako przeciwutleniacz i środek przeciwzapalny. Kwas askorbinowy może być oznaczany z użyciem technik prądowych, jednak na powierzchni niemodyfikowanych elektrod dochodzi do jego nieodwracalnego utlenienia, a powstały produkt kwas 2,3-diketoglukonowy ulega adsorpcji na powierzchni, co powoduje zablokowanie powierzchni elektrody i przesunięcie potencjału sygnału utlenienia kwasu askorbinowego oraz pogorszenie intensywności uzyskanej odpowiedzi prądowej. Dodatkowo kwas askorbinowy wyróżnia się potencjałem utlenienia zbliżonym m.in. do kwasu moczowego i dopaminy, co może powodować występowanie interferencji. Jedną z możliwości ograniczenia tego zjawiska była modyfikacja powierzchni elektrody z węgla szklanego

za pomocą kompozytu złożonego z nanocząstek palladu i tlenku grafenu, co zapewniło wydajniejszy transport elektronów do powierzchni elektrody i przesunięcie potencjału utlenienia kwasu askorbinowego w kierunku ujemnym. Należy podkreślić, że przedstawiony sensor jest tylko jednym z opisanych przykładów oznaczenia kwasu askorbinowego z wykorzystaniem modyfikowanych elektrod, a liczba publikacji dotycząca tego tematu cały czas rośnie [23].

Modyfikacja powierzchni elektrod umożliwia przesunięcie wartości potencjałów redoks poszczególnych składników badanej próbki na skutek zmiany stałych szybkości transportu elektronów oraz poprawę czułości dzięki rozwinięciu powierzchni elektrochemicznej elektrody. Korzystnym zjawiskiem jest również możliwość akumulacji wybranego analitu dzięki selektywnemu oddziaływaniu z warstwą utworzoną na powierzchni elektrody. Przykładem może być zastosowanie pochodnych kwasu fenylboronowego do modyfikacji powierzchni złotych elektrod dyskowych, których następnie użyto do oznaczenia cząsteczek fruktozy i anionów fluorkowych. Oddziaływanie z fruktozą przy pH 9,0 doprowadziło do konwersji kwasu boronowego (kwasu 4-merkaptofenylboronowego (MPBA) lub kwasu 4-aminofenylboronowego (APBA)) do estru o niższym pK_a , co zwiększyło z kolei jego powinowactwo do jonów hydroksylowych. W efekcie wzmocnieniu uległo odpychanie cząsteczek znacznika redoks – pary heksacyjanożelazianów(II)/(III) potasu o ujemnym ładunku od powierzchni elektrody i zwiększenie oporu przeniesienia ładunku (R_{ct}) wraz ze wzrostem stężenia fruktozy [24]. Należy podkreślić, że zdecydowana większość obecnie opracowywanych sensorów amperometrycznych i woltamperometrycznych wykorzystuje warstwy receptorowe pochodzenia biologicznego i informacje dotyczące takich urządzeń znajdują się w części monografii dotyczącej biosensorów.

2.3

Sensory potencjometryczne w warunkach elektrochemicznych technik prądowych

Agata MICHALSKA, Krzysztof MAKSYMIOUK

Sensory potencjometryczne, a w szczególności elektrody jonoselektywne, należą do grupy czujników elektrochemicznych pracujących z reguły w warunkach bezprądowych, charakteryzujących się dużą selektywnością i stabilnością sygnału potencjałowego [25, 26]. Do ich istotnych zalet należy też prostota obsługi i nieskomplikowana aparatura pomiarowa sprowadzająca się zwykle do miernika napięcia o dużej oporności wejściowej. Jednak z tą prostotą pomiaru są też związane istotne ograniczenia,