

УДК 543.55

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА КАК ПЕРВИЧНЫЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ ИНФОРМАЦИИ

С.В. Соколов

Рассмотрены основные метрологические характеристики электрохимических датчиков. Обращено внимание на собственные шумы сенсора, вызванные электромеханической неустойчивостью двойного электрического слоя. Описан квазиравновесный метод измерения, сочетающий низкий уровень шумов с высокой чувствительностью и широким динамическим диапазоном. Представлены экспериментальные результаты, полученные на модельных водных растворах, содержащих ионы меди, свинца и кадмия, а также 3D-хроматограммы модельной пробы гидразина и его производных, полученные с помощью одноканального электрохимического детектора собственной разработки.

Ключевые слова: электрохимический анализ, датчик, шумы, информативность, чувствительность, хроматограф.

Аналитическая химия – это измерительный арсенал современной химии, в котором достойное место занимают электроаналитические методы анализа, что обусловлено спецификой множественных электрохимических реакций проходящих на границе твердофазный электрод-раствор. Использование биохимических реакций значительно расширило возможности электроаналитических методов в биологии, медицине и экологическом контроле. Это вполне ожидаемый результат, поскольку большинство биологически значимых веществ проявляют электрохимическую активность.

К сожалению, аналитические возможности электрохимии в данных областях использованы пока не в полной мере. Исключение составляют портативные электрохимические глюкометры, которые практически вытеснили с рынка приборы, работающие на других принципах, что явилось результатом больших финансовых вложений крупных корпораций в данное направление.

С позиций измерительной техники электрохимическая ячейка – датчик или первичный преобразователь (ПП), в котором происходят сложные физико-химические процессы, зависящие от большого числа параметров. Не вдаваясь в механизмы этих процессов, рассмотрим основные характеристики такого первичного преобразователя.

Важнейшей характеристикой является конверсионная эффективность электрохимической ячейки, определяемая долей искомого компонента, участвующего в формировании аналитического сигнала. Конверсионная эффективность при прочих равных условиях пропорциональна отношению объема диффузионного слоя к объему ячейки. Однако простое увеличение площади поверхности рабочего электрода, повышающее конверсионную

эффективность, не дает результата, поскольку приводит к уменьшению отношения сигнал/шум. Инновационный подход – использование предварительного электрохимического концентрирования [1], позволил значительно поднять конверсионную эффективность и создать новый высокочувствительный метод электрохимического анализа – инверсионную вольтамперометрию, которая имеет предельно высокую чувствительностью к значительному числу электроактивных частиц.

Метрологические возможности любого преобразователя характеризует объем информации, получаемой в измерении. Объем информации в основном определяется разрешающей способностью ПП и числом независимых измерений, а разрешающая способность в свою очередь – чувствительностью, зависящей от коэффициента конверсионной эффективности ячейки и уровня шума на выходе преобразователя. Зачастую оптимизация этих параметров требует противоположных действий. Например, увеличение площади рабочего электрода повышает конверсионную эффективность, но ухудшает отношение сигнал/шум. Электрохимики давно нашли изящный выход из этой ситуации – фрагментирование поверхности рабочего электрода (ультрамикроэлектроды). Инновационным решением в создании рабочего электрода с конверсионной эффективностью близкой к 100 % и низким уровнем шумов явилась разработка углеродного материала с ориентированными субмикронными каналами [2]. Кулонометрические проточные ячейки, с таким рабочим электродом широко используются в современной жидкостной хроматографии, а несколько ячеек с различными потенциалами рабочего электрода, включенных последовательно в гидравлический тракт хроматографа, позволяют получать трехмерные хроматограммы [3], что значительно повышает информативность аналитического сигнала.

Шумы преобразователя обусловлены как физико-химическими процессами в элементах ячейки, так и электроникой управления. Природа шумов самой ячейки недостаточно исследована. Множество процессов и факторов влияет на уровень шума. Одним из малоизученных факторов является электромеханическая неустойчивость двойного слоя, хотя простейшая физическая модель двойного слоя – «упругий конденсатор» указывает на неустойчивость такой системы [4]. Теоретические работы по неустойчивости липидных мембран и двойных электрических слоев также показывают, что при так называемом ϕ -управлении возникает неустойчивость системы, в то время как при q -управлении таких проблем не бывает [5]. Таким образом, электромеханическая неустойчивость присуща только электрохимическим ячейкам в потенциостатическом режиме, который наиболее широко используется в современных приборах.

Автором с коллегами разработаны два способа электрохимического анализа раствора [6, 7], использующие гальваностатический режим ячейки с инверсией тока.

В анализаторе воды на тяжелые металлы АСК-2000 [8] реализован сканирующий кулонометрический режим с высокой конверсионной эффективностью ячейки и предельно низким уровнем собственных шумов. Потенциостатический режим используется только для электрохимического концентрирования определяемых металлов на рабочем электроде. Затем запускается циклический процесс с инверсией заданного тока в узком диапазоне потенциалов рабочего электрода (10-50 мВ) в окрестности заданного значения потенциала до установления равновесия. Фиксируется последовательность временных интервалов, соответствующих моментам достижения граничных значений потенциала. Далее процесс повторяется при следующем значении потенциала рабочего электрода.

Фактически, существенно неравновесный режим измерения, традиционно используемый в инверсионной вольтамперометрии, заменен последовательностью малых периодических изменений потенциала рабочего электрода. Процесс продолжается до установления некоторого динамического равновесия. Следовательно, такой метод можно назвать квазиравновесным.

Полученный аналитический сигнал не требует никакой фильтрации. Математическая обработка заключается только в вычитании установившегося значения интервала времени для каждого из значений потенциалов рабочего электрода. Результатом измерения являются матрицы фарадеевских зарядов для анодного (рис. 1) и катодного процесса.

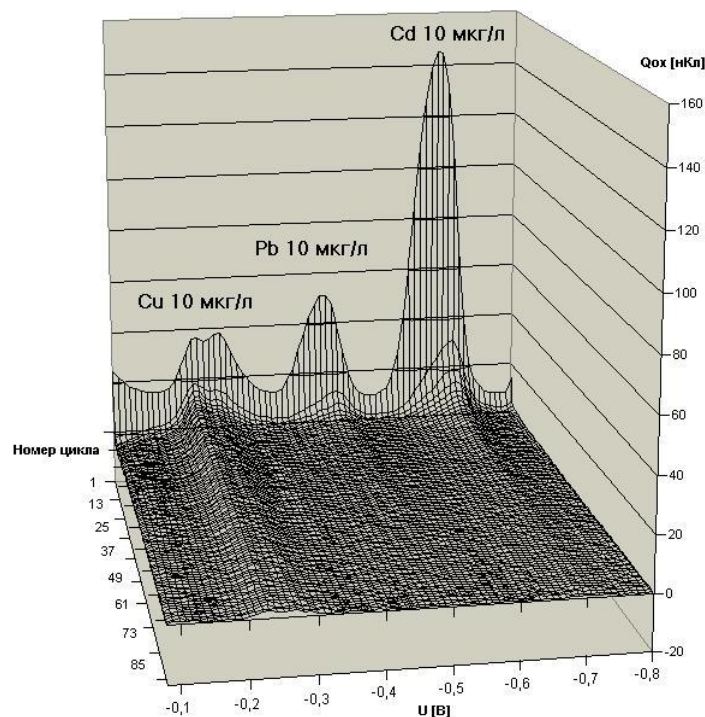


Рис. 1. Матрица фарадеевских зарядов (нКл) для анодного процесса. Модельная проба объемом 0,25 мл. Потенциал рабочего электрода (В) относительно хлорид-серебряного электрода сравнения. Буфер ацетатный

Получены экспериментальные результаты на модельных водных растворах, содержащих ионы меди, свинца и кадмия. Порог обнаружения по указанным металлам определяется инструментальной погрешностью измерительного блока, которая для анализатора не превышает 1 нКл.

В анализаторе используется трехэлектродная планарная одноразовая электрохимическая ячейка (рис. 2), емкостью 0,25 мл. Ввод пробы в ячейку осуществляется шприцем. В ячейку вмонтирована миниатюрная магнитная мешалка, которая включается в режиме накопления.



Рис. 2. Электрохимические ячейки, изготовленные на подложках из ситалла, стеклотекстолита и электрокерамики

Один из способов повышения селективности анализа заключается в сепарации пробы. Сепарация может осуществляться хроматографическими или электрокинетическими методами.

Применение подобной технологии в электрохимическом детекторе для систем ВЭЖХ позволяет надежно выявлять перекрывающиеся пики, а также идентифицировать компоненты пробы не только по времени их удержания в колонке, но и по «электрохимическому образу» пробы, который представляет собой динамически изменяющуюся зависимость дифференциальной емкости двойного электрического слоя от потенциала рабочего электрода [8].

Технология дает исследователю возможность получать хроматограмму не в виде одной кривой, а в виде нескольких кривых, привязанных к различным значениям потенциала. Фактически одноканальным детектором регистрируется 3D-хроматограмма (рис. 3, 4), которую можно получить только с многоканальным детектором [3]. При этом, что в формировании аналитического сигнала одновременно участвуют и катодный и анодный процессы, происходящие на рабочем электроде.

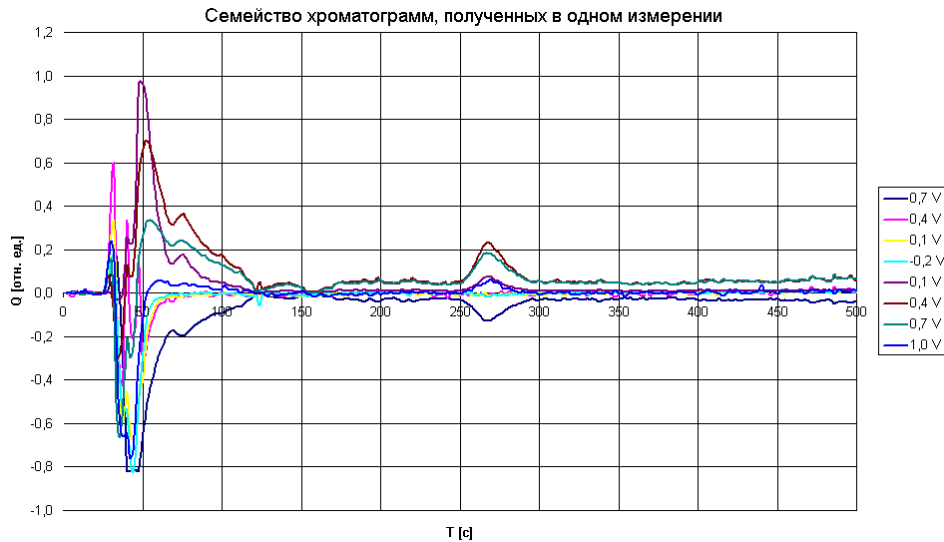


Рис. 3. Хроматограмма модельной пробы водного раствора N_2H_4 (5,1 мкг/л), CH_3NH-NH (16,0 мкг/л), $(CH_3)_2N-NH_2$ (40,0 мкг/л). Элюент – ацетат аммония. Скорость элюента - 1 мл/мин. Аналитический центр Химического факультета МГУ

Отличие разработанной технологии в том, что она позволяет произвольно изменять количество таких «виртуальных каналов». В зависимости от целей исследования можно достичь максимальной чувствительности, снижая количество каналов, либо – максимальной селективности, увеличивая количество каналов. В пределе аналитический сигнал представляет собой трехмерную поверхность в координатах время - фарадеевский заряд - потенциал рабочего электрода.

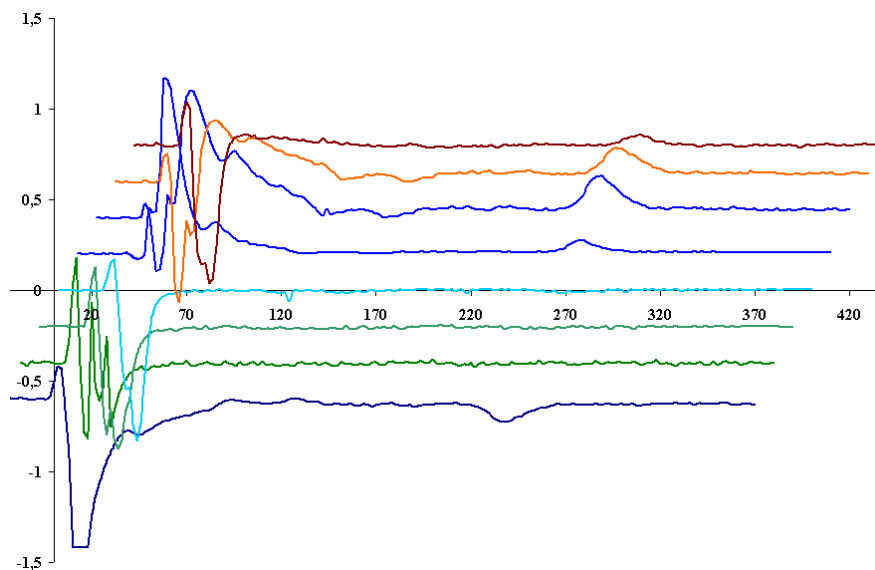


Рис. 4. Та же хроматограмма, представленная в виде, принятом в работе [3]

В настоящее время автором изготовлен действующий макет проточного электрохимического детектора, который имеет абсолютную инструментальную погрешность измерения аналитического сигнала не более 0,1 нКл, что для одноэлектронной электрохимической реакции соответствует 10^{-15} моль вещества.

Также проработаны несколько конструкций проточной электрохимической ячейки с блоком электрокинетической сепарации пробы.

Конструкция ячейки выглядит настолько простой, что можно изготавливать ее как расходный материал, т.е. одноразовой. В перспективе исследователь при проведении анализа будет подключать к хроматографу одноразовый картридж (колонку + сенсор электрохимического детектора). Можно использовать планарную хроматографию с ее недорогими материалами. А если применить электрокинетический метод разделения пробы (электрофорез или электрохроматографию), то одноразовый картридж и станет основой самого хроматографа. Функции управления таким хроматографом возьмет на себя современный портативный компьютер.

Такие анализаторы будут востребованы в мобильной и домашней медицине, экологии, в учебном процессе.

Библиографический список

1. Nicholson, M.M., J. Am. Chem. Soc. 79, 7 (1957).
2. W.R. Matson, US Patent #5104639, 14.03.1992.
3. Svendsen, C.N., Multielectrode Array Detectors in HPLC – a New Dimension in Electrochemical Analysis, ANALYST 118 (2): 123-129 FEB 1993.
4. Crowley, J.M. Electrical Breakdown of Bimolecular Lipid Membranes, Biophysical Journal v. 13, 1973.
5. Negative capacitance and related instabilities in theoretical models of the electric double layer and membrane capacitors, M.B. Partenskii and P.C. Jordan, Dep. of Chemistry, MS-015, Brandeis University, Waltham, MA, USA, February 2, 2008. – URL: <http://arxiv.org/abs/physics/0412183v5>.
6. Загороднюк, П.Н. Способ электрохимического анализа. Патент РФ №2199734 от 27.02.2003 г., приоритет 04.12.2000 г. (PCT WO 02/46736 A1 от 13.06.2002) / П.Н. Загороднюк, А.Н. Карженков, С.В. Соколов, А.В. Сырский.
7. Соколов, С.В. Способ электрохимического анализа. Патент РФ №2382354 от 20.02.2010 г., приоритет 20.09.2005 г. (PCT WO 2007/035130 A1 от 29.03.2007) / С.В. Соколов.
8. Соколов, С.В. Портативные электрохимические анализаторы / С.В. Соколов, П.Н. Загороднюк // Российский Химический Журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). – 2001. – Т. XLV. – № 5–6. – С. 78.

[К содержанию](#)