

# Μικροηλεκτροδιακοί ανιχνευτές

## ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΤΑ ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ

Ηλεκτρόδια με μία από τις διαστάσεις τους τόσο μικρή (τυπικά, μικρότερη των **50  $\mu\text{m}$** ) ώστε **κάποιες από τις ιδιότητες τους** (π.χ. μεταφορά μάζας) να **εξαρτώνται από το μέγεθος τους**.

Οι ιδιότητες αυτές συμπεριλαμβάνουν:

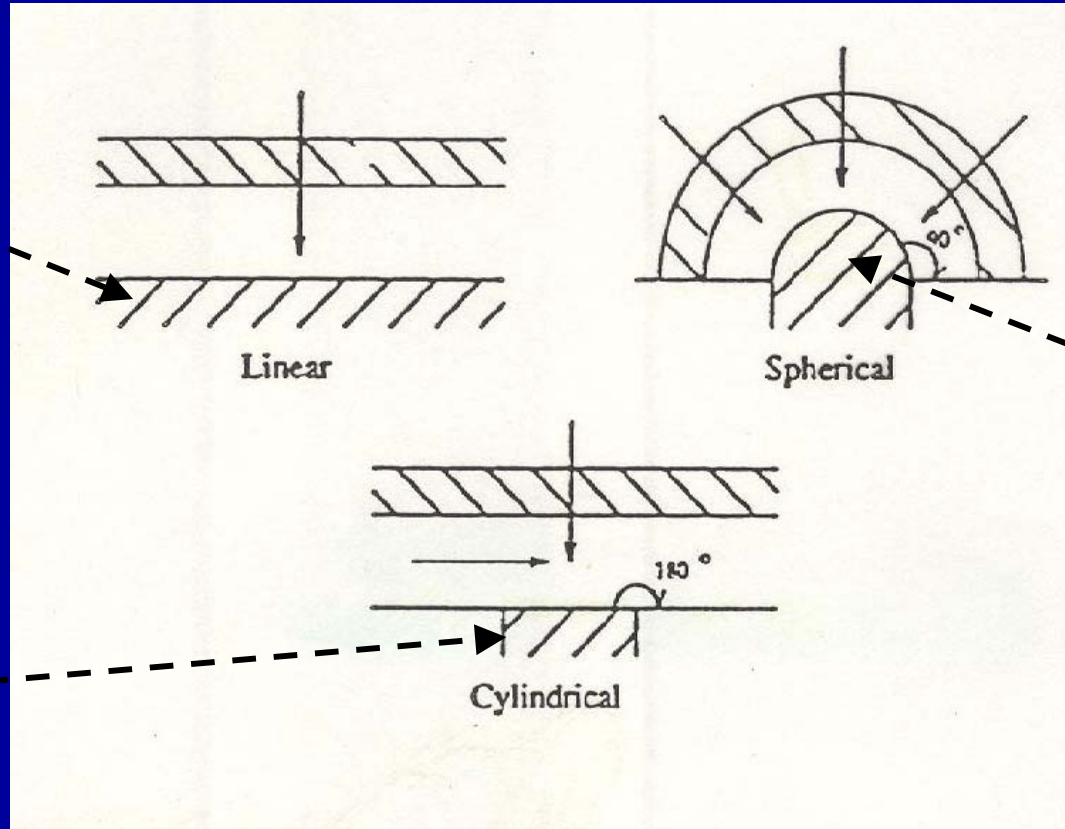
- **Έντονες συνθήκες μεταφοράς μάζας** στον αντιδρώντων/προϊόντων προς/από το ηλεκτρόδιο, εξαιτίας σημαντικής συνεισφοράς φαινομένων **μη γραμμικής διάχυσης στα όρια του ηλεκτροδίου** (*edge diffusion effects*).
- **Μικρά χωρητικά ρεύματα** (υποβάθρου/βασικής γραμμής/background) εξαιτίας της **μικρής επιφάνειας** τους.
- **Μικρές ωμικές απώλειες** (*IR drop*) εξαιτίας **μικρών ρευμάτων**.

# Μικροηλεκτροδιακοί ανιχνευτές

## Μη γραμμική διάχυση σε μικροηλεκτρόδια

### Πεδία διάχυσης για ορισμένες γεωμετρίες ηλεκτροδίων

Επίπεδο  
Μακρο-  
ηλεκτρόδιο



Ηλεκτρόδιο  
Μικροσφαίρας

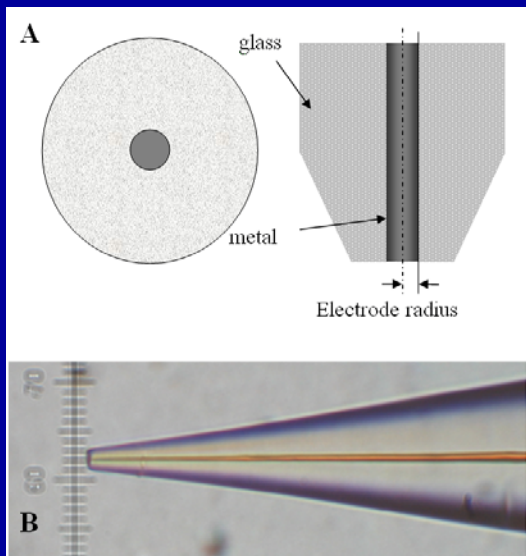
Ηλεκτρόδιο  
Μικροδίσκου



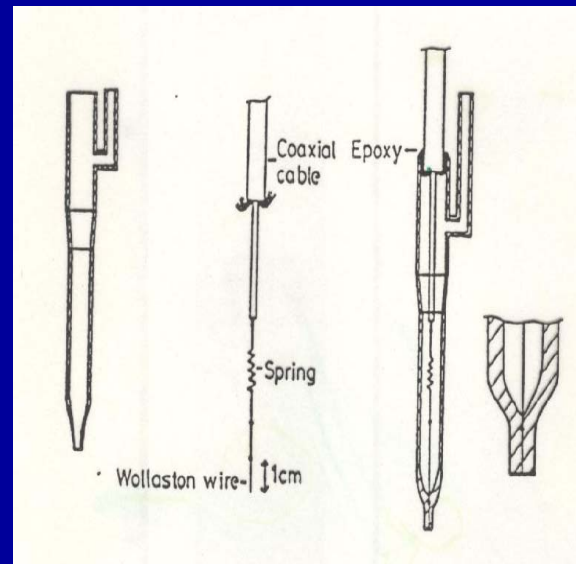
# Μικροηλεκτροδιακοί ανιχνευτές

## Τύποι μικροηλεκτροδίων και κατασκευή τους

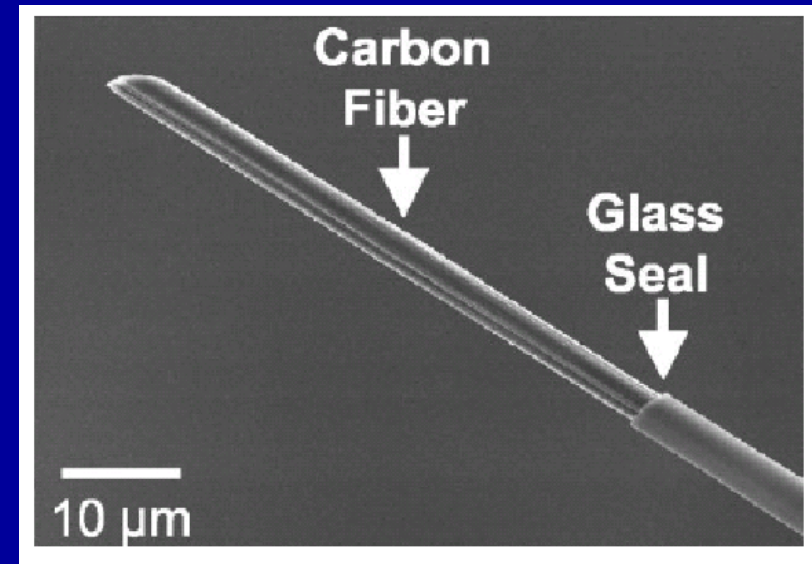
### Μικροδίσκοι / Μικροϊνες



Σχηματική  
απεικόνιση και  
φωτογραφία  
μικροδίσκου



Μικροσύρμα  
στεγανοποιημένο  
σε τριχοειδή με  
τήξη του γυαλιού.

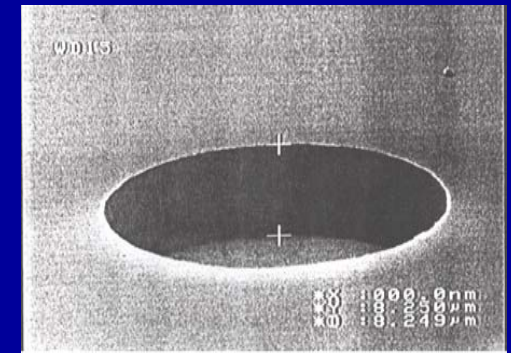
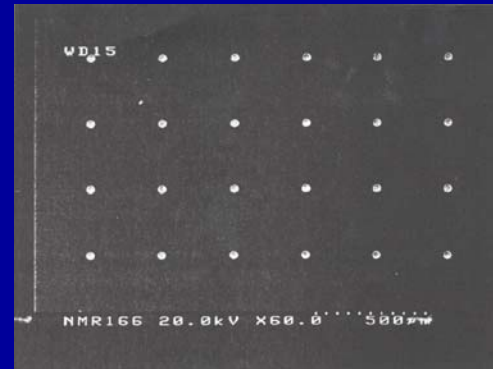
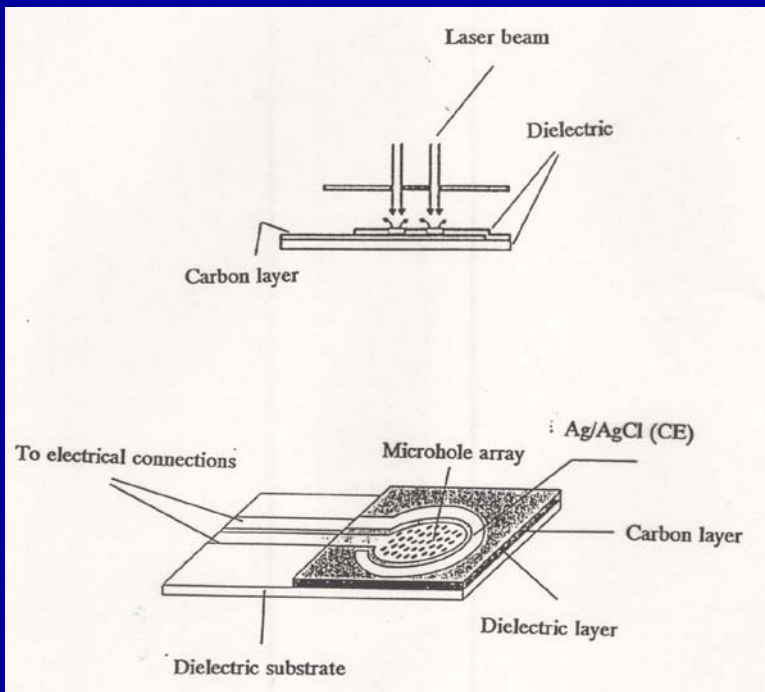


Μικροσύρμα  
στεγανοποιημένο  
σε τριχοειδή με  
εποξειδική κόλλα.



# Μικροηλεκτροδιακοί ανιχνευτές

## Τύποι μικροηλεκτροδίων και κατασκευή τους Σειρά Μικροδίσκων (*Microdisc Array*)



Σειρά μικροδίσκων χρυσού κατασκευασθέντων με λιθογραφία φωτοανθεκτικής στιβάδας (*photoresist lithography*)

(S.Paradimitriou, D.P.Casey, J.F.Rohan and S.Sotiropoulos, *ISE 55th Annual Meeting, 2004*)

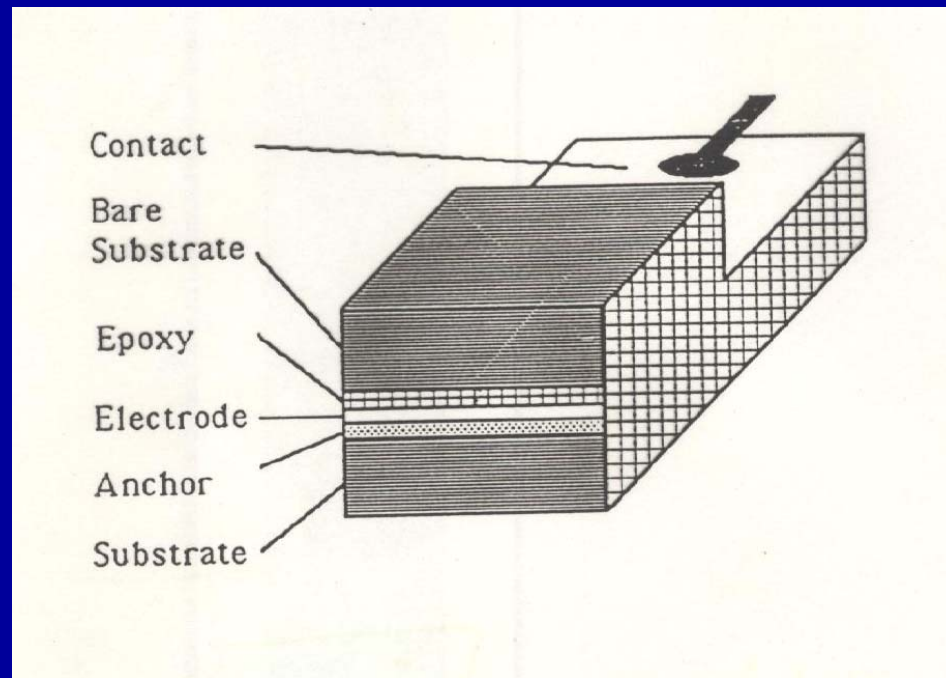
Σειρά μικροδίσκων άνθρακα κατασκευασθέντων με λιθογραφία ακτινοβολίας λέιζερ (*laser lithography, Ecosse Sensor Ltd*)

Σωτήρης Σωτηρόπουλος, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης



# Μικροηλεκτροδιακοί ανιχνευτές

## Τύποι μικροηλεκτροδίων και κατασκευή τους Ηλεκτρόδιο μικρολωρίδας (*microband electrode*)



Ηλεκτρόδιο μικρολωρίδας χρυσού με τεχνολογία υμενίου (*film technology*)

(D. Williams *et al*, *Harwell Laboratory*, 1986)





# Μικροηλεκτροδιακοί ανιχνευτές

## ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

### ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΑΝΙΧΝΕΥΤΩΝ

- Έντονες συνθήκες μεταφοράς μάζας

→ Υψηλή ευαισθησία ( $i / C$ )

$$i_L = nFk_m C \quad \text{με} \quad k_m = \frac{4D}{\pi r} \quad \text{όπου } r \text{ η ακτίνα του μικροδίσκου}$$

→ Μικρός χρόνος απόκρισης (σε μεταβολές συγκέντρωσης ή δυναμικού)

$$t \propto \frac{r^2}{D}$$

→ Η απόκριση είναι ανεξάρτητη από τη φυσική ανάδευση ή μέτριες ταχύτητες ροής διαλύματος.

# Μικροηλεκτροδιακοί ανιχνευτές

## ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

### ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΑΝΙΧΝΕΥΤΩΝ

- **Μικρές ωμικές απώλειες (*IR losses*)**
  - *Ηλεκτροχημεία σε μέσα μικρής ή τυχαίας συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη.*
  - *Δυνατότητα λειτουργίας σε σύστημα δύο ηλεκτροδίων.*
- **Μικρό μέγεθος**
  - *Χαμηλός ηλεκτρονικός θόρυβος και χωρητικά ρεύματα υποβάθρου.*
  - *Μικροί όγκοι δείγματος είναι αρκετοί.*
  - *Διείσδυση σε ιστούς με ελαχιστοποίηση καταστροφής τους.*

# Μικροηλεκτροδιακοί ανιχνευτές

## ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ

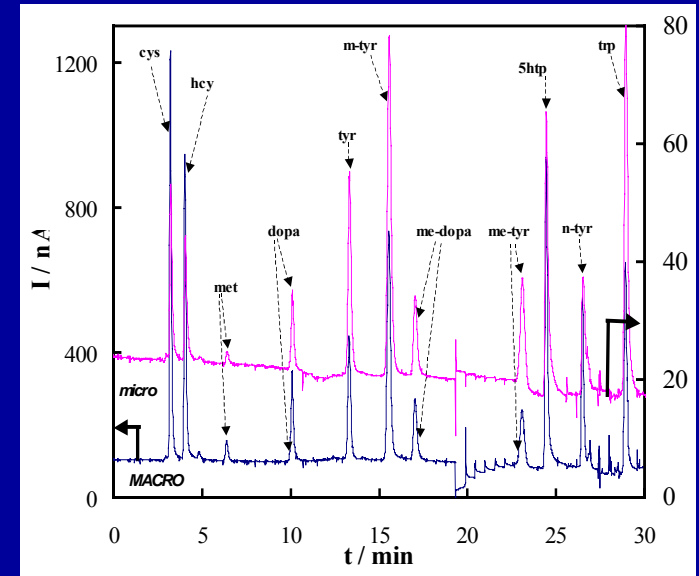
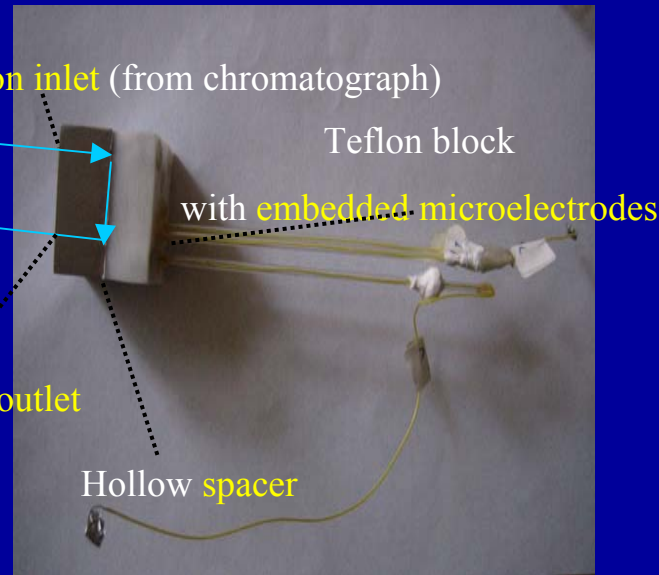
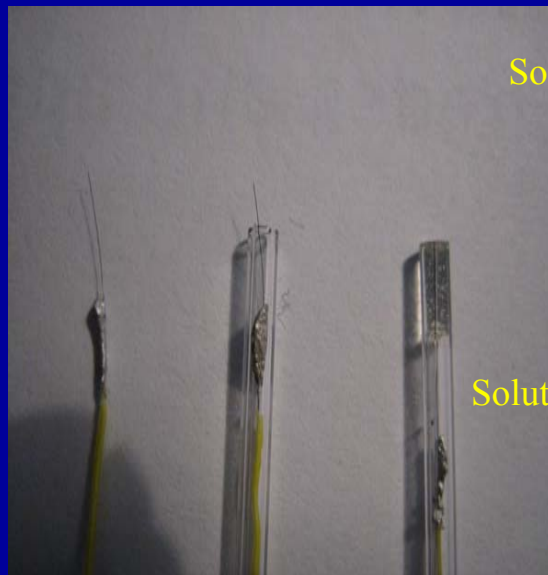
- Σε **ηλεκτροχημικούς ανιχνευτές** συστημάτων ανάλυσης / διαχωρισμού **FIA, HPLC** και **CE** (σμίκρυνση ανιχνευτή, χαμηλός θόρυβος).
- Σε **περιβαλλοντικές αναλύσεις πεδίου και ελέγχου των φυσικών νερών** και της **ατμόσφαιρας** (χαμηλό κόστος, ταχεία απόκριση, λειτουργία κάτω από τυχαίες συνθήκες μεταφοράς μάζας και επιπέδων ηλεκτρολύτη).
- Στον έλεγχο γραμμών παραγωγής **τροφίμων** και **φαρμάκων** (χαμηλό κόστος, ταχεία απόκριση, λειτουργία κάτω από συνθήκες παραγωγής).
- Στην έρευνα **βιολογικών συστημάτων** για **ενδοκυτταρική** και **εξωκυτταρική** ανάλυση, τόσο *in vitro* και *in vivo* (χαμηλό κόστος, ταχεία απόκριση, λειτουργία κάτω από φυσιολογικές συνθήκες).



# Μικροηλεκτροδιακοί ανιχνευτές

## ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ

### High Pressure Liquid Chromatography (HPLC) με Electrochemical Detection (ECD)



Μικροηλεκτρόδιο  
άνθρακα σε διάφορα  
στάδια παρασκευής

Ηλεκτροχημικός  
ανιχνευτής κυψέλης  
ροής λεπτού διαύλου  
(*thin channel flow cell*)

HPLC  
*electrochromatogram*  
of aminoacids

P.Agrafiotou and S.Sotiropoulos, *Analytica Chimica Acta*, 497 (2003) 175.

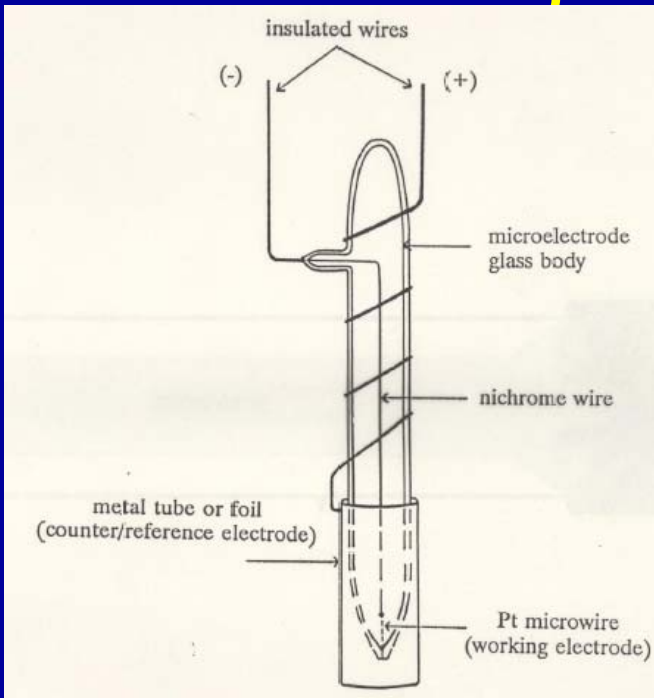
Σωτήρης Σωτηρόπουλος, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης



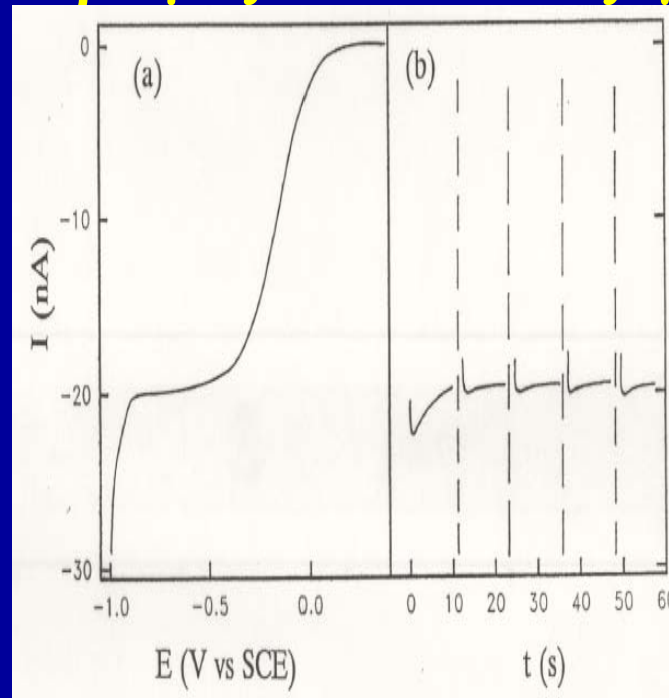
# Μικροηλεκτροδιακοί ανιχνευτές

## ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ

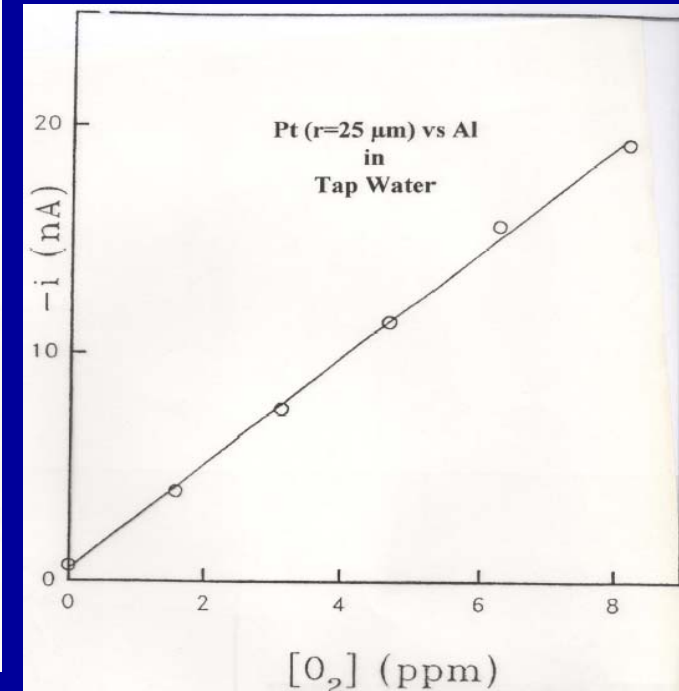
### Προσδιορισμός διαλυτού Οξυγόνου σε νερά



Μικροδίσκος Pt στεγανοποιημένος σε γυαλί και τυλιγμένος στο αντίθετο ηλεκτρόδιο κυλινδρικού φύλλου Al.



Βολταμμογράφημα και παλμική αμπερομετρία αναγωγής  $O_2$ .



Καμπύλη αναφοράς διαλυτού  $O_2$  σε νερό βρύσης.

D.Pletcher and S.Sotiropoulos, *Anal.Chim.Acta*, 322(1/2)(1996)83

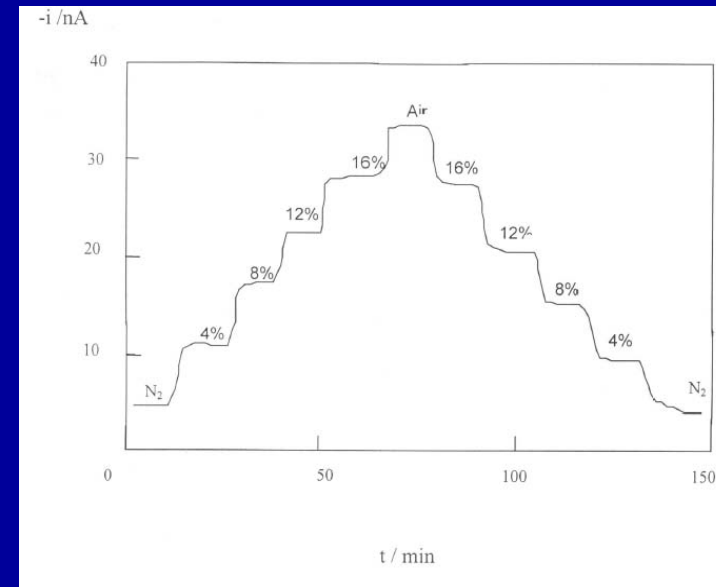
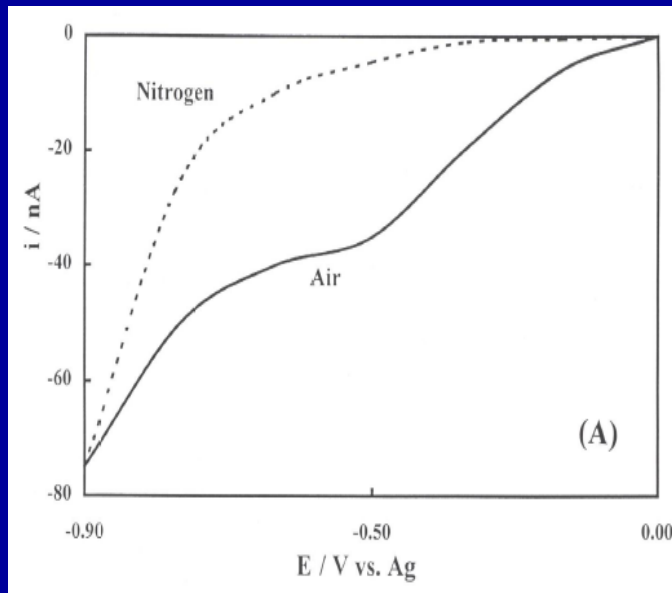
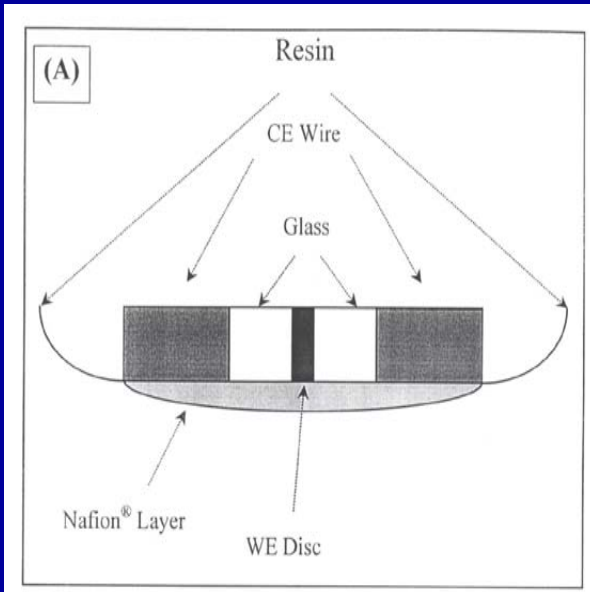
Σωτήρης Σωτηρόπουλος, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης



# Μικροηλεκτροδιακοί ανιχνευτές

## ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ

### Προσδιορισμός αέριου Οξυγόνου



Μικροδίσκος Pt με υμένιο Nafion® πολυμερούς ηλεκτρολύτη και ένα δακτύλιο Ag ως αντίθετο ηλεκτρόδιο.

Βολταμογραφήματα σε ρεύματα αζώτου και ατμοσφαιρικού αέρα.

Απόκριση ρεύματος (υπό σταθερό δυναμικό  $-0.7$  V) σε βαθμωτή μεταβολή της συγκέντρωσης αέριου  $O_2$ .

K. Wallgren and S. Sotiropoulos, *Analytica Chimica Acta*, 388 (1999) 51

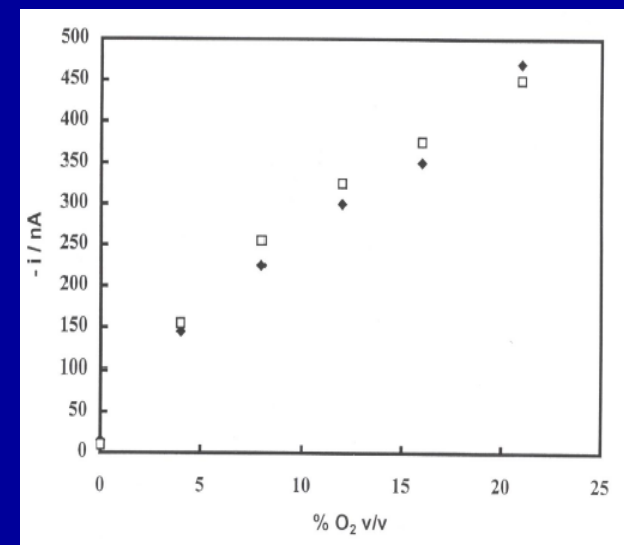
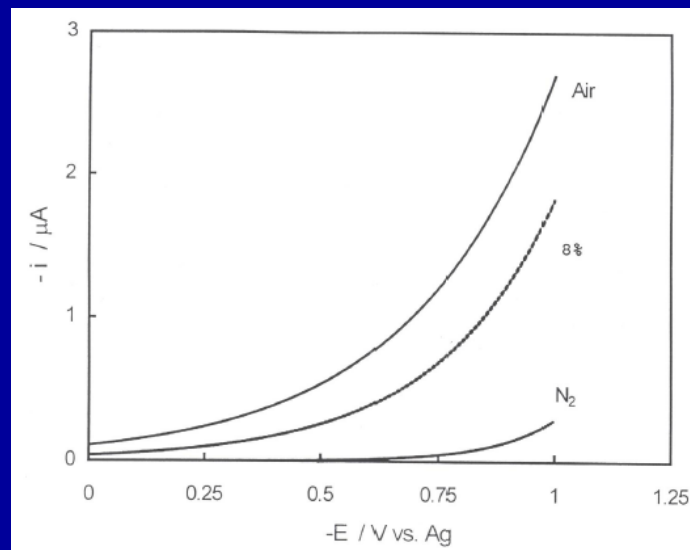
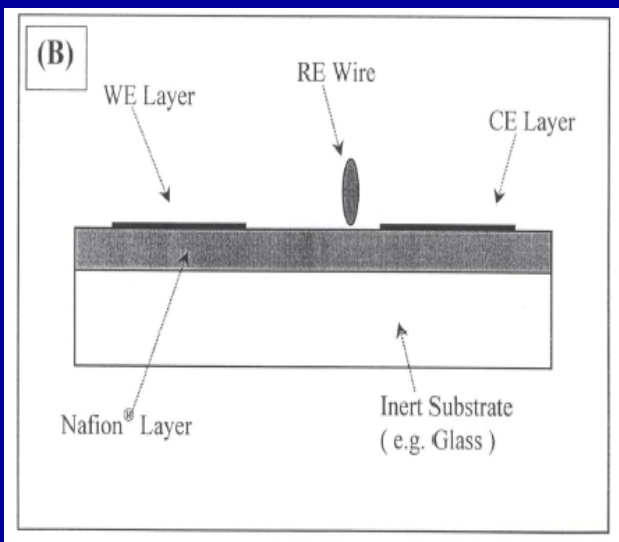
Σωτήρης Σωτηρόπουλος, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης



# Μικροηλεκτροδιακοί ανιχνευτές

## ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ

### Προσδιορισμός αέριου Οξυγόνου



Ανιχνευτής ομοεπίπεδων ηλεκτροδίων σε βάση πολυμερούς ηλεκτρολύτη Nafion<sup>®</sup>

Βολταμογραφήματα σε ρεύματα αζώτου, 8% v/v O<sub>2</sub> και ατμοσφαιρικού αέρα.

Καμπύλη αναφοράς αερίου O<sub>2</sub>.

K. Wallgren and S.Sotiropoulos, *Sensors and Actuators B*, 60 (1999) 174.

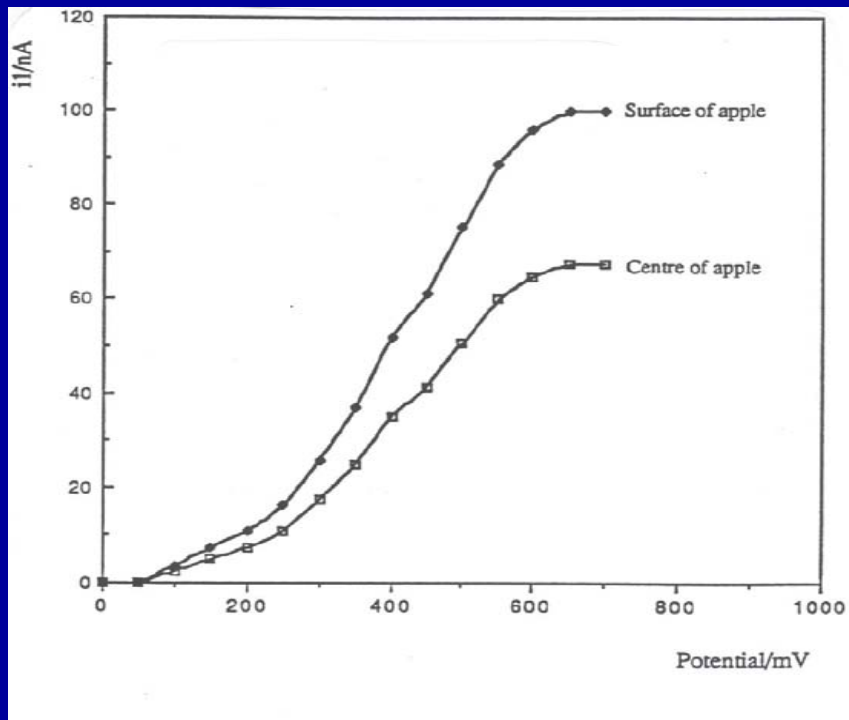
Σωτήρης Σωτηρόπουλος, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης



# Μικροηλεκτροδιακοί ανιχνευτές

## ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ

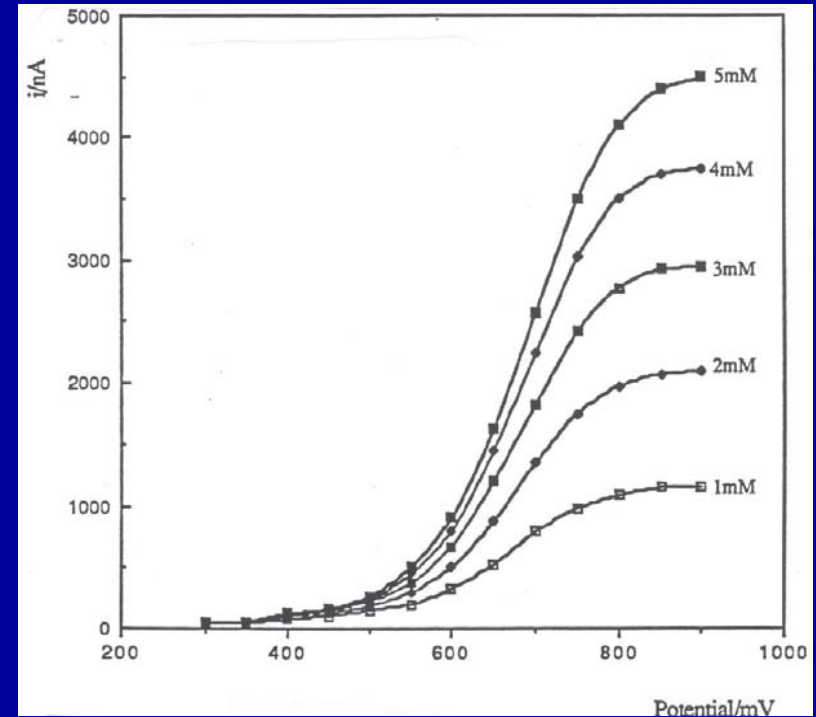
### Ασκορβικό οξύ σε μήλο



Οξείδωση ασκορβικού οξέος σε ηλεκτρόδιο μικρολωρίδας Au εισαχθέν σε μήλο.

(D. Williams *et al*, Harwell Laboratory, 1986)

### Παρακεταμόλη σε δισκία



Οξείδωση παρακεταμόλης σε ηλεκτρόδιο μικρολωρίδας Au από διαλυτοποιημένο δισκίο

σε 0.1 M NaClO<sub>4</sub>

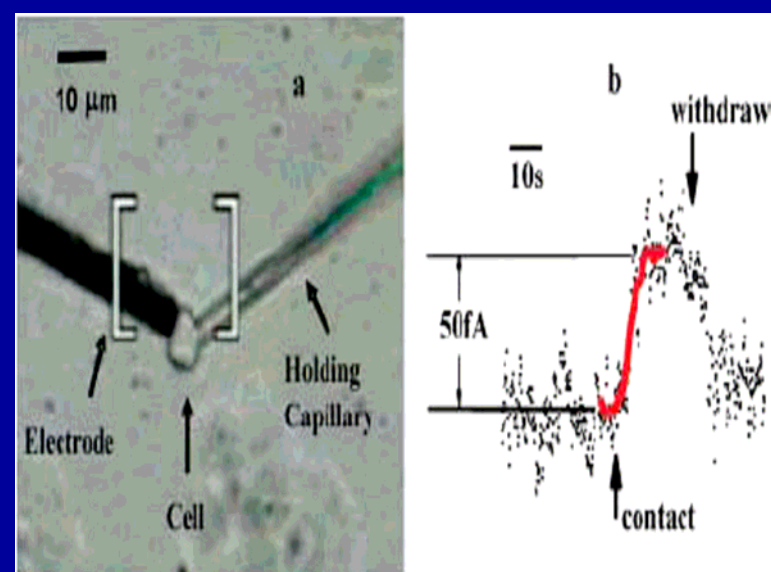
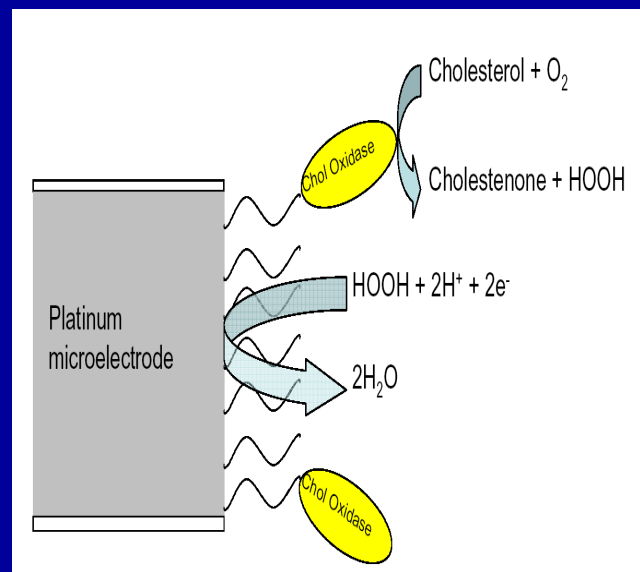
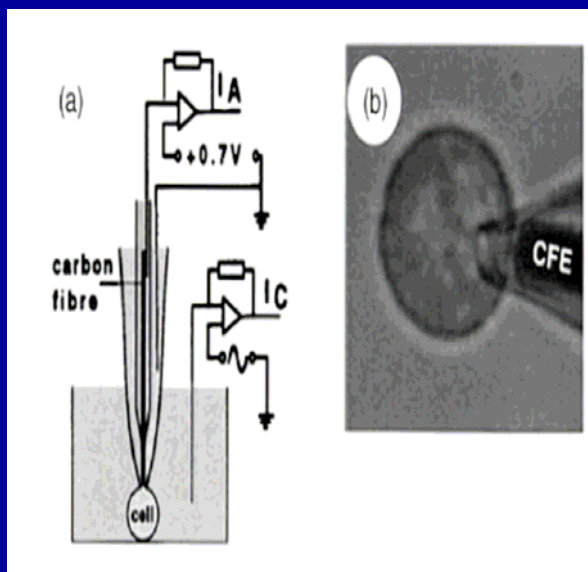


# Μικροηλεκτροδιακοί ανιχνευτές

## ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ

Εξωκυττάρια μετρήσεις:

Ηλεκτροχημικός προσδιορισμός  
χοληστερόλης μεμβρανών.



Σχηματικό διάγραμμα πειραματικής διάταξης και μικρογραφία προσέγγισης μικροδίσκου-κυττάρου.

Αρχή προσδιορισμού Χοληστερόλης σε ενζυμικό μικροηλεκτρόδιο Pt.

Micrograph επαφής ηλεκτροδίου-κυττάρου mammalian macrophage και απόκριση ρεύματος.

James D. Burgess and coworkers *JACS* 2007, 129, 11352

Σωτήρης Σωτηρόπουλος, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

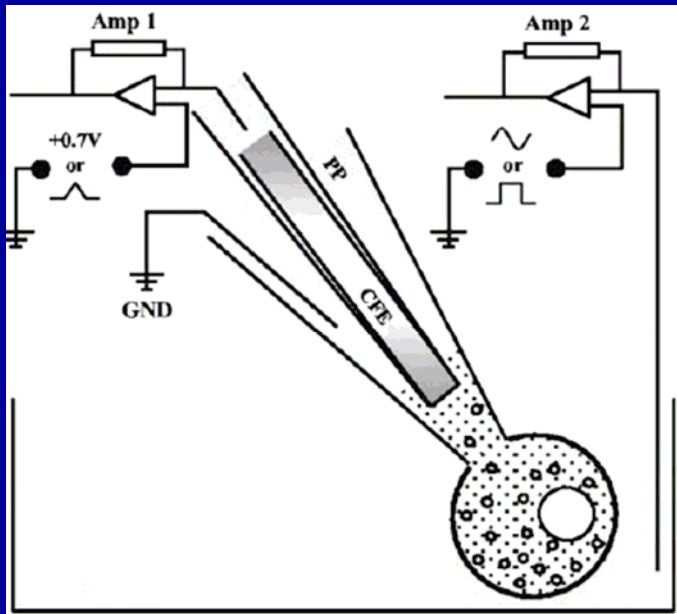




# Μικροηλεκτροδιακοί ανιχνευτές

## ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ

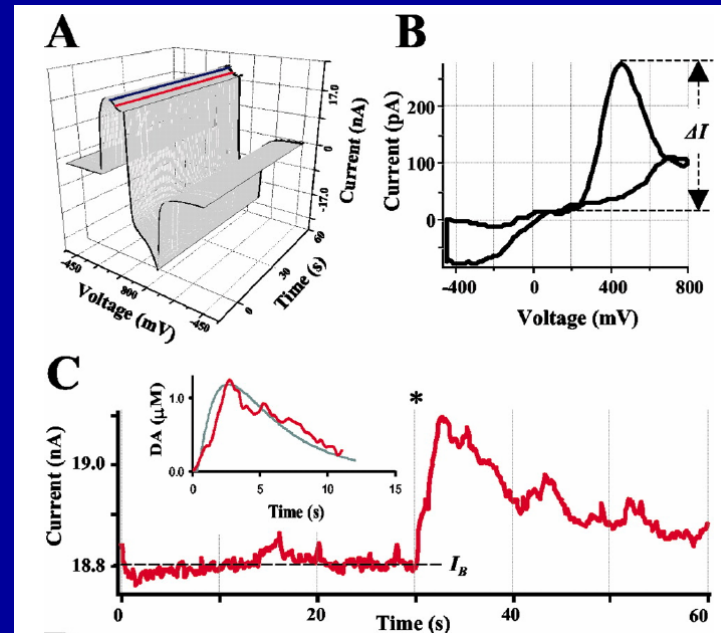
Ενδοκυττάρειες μετρήσεις:



Σχηματικό διάγραμμα πειραματικής διάταξης για διείσδυση ηλεκτροδίου στο κύτταρο.

D. Sulzer, M. Lindau and coworkers *J Neurosci* 2003, 23, 5835

dopamine σε κύτταρα του μυοκαρδίου



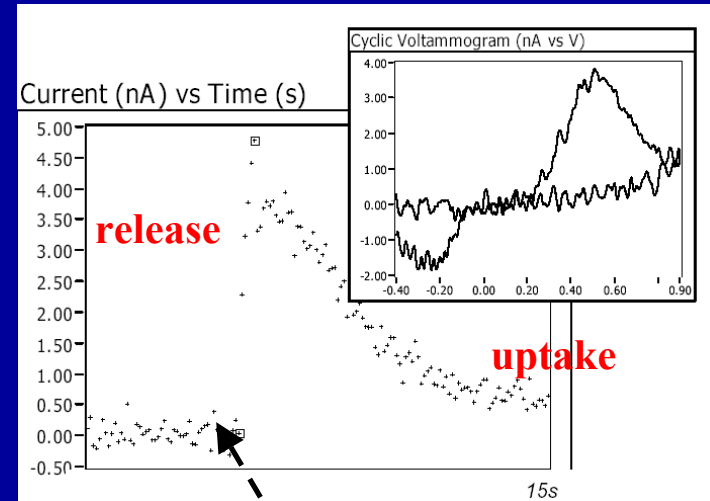
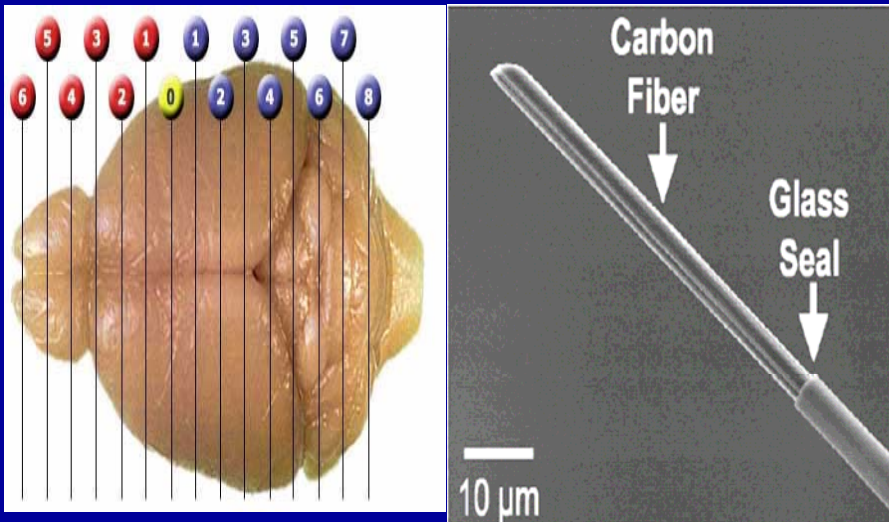
Dopamine oxidation voltammogram and current response upon electrode intrusion into the giant neuron of *Phanorbis corneus* slug.

# Μικροηλεκτροδιακοί ανιχνευτές

## ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ

Μετρήσεις *In vivo*:

έκκριση/πρόσληψη ντοπαμίνης στον εγκέφαλο αρουραίου



Φωτογραφία χαρτογραφημένου εγκεφάλου αρουραίου και μικρογραφία μικροϊνας άνθρακα που εισάγεται σε διάφορες περιοχές του εγκεφάλου.

Βολταμμογράφημα και αμπερομετρική απόκριση οξείδωσης ντοπαμίνης κατά την ηλεκτρική διέγερση του εγκεφάλου.

R.M.Wightman et al *Neurosci* 1988, 25, 513

Σωτήρης Σωτηρόπουλος, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

