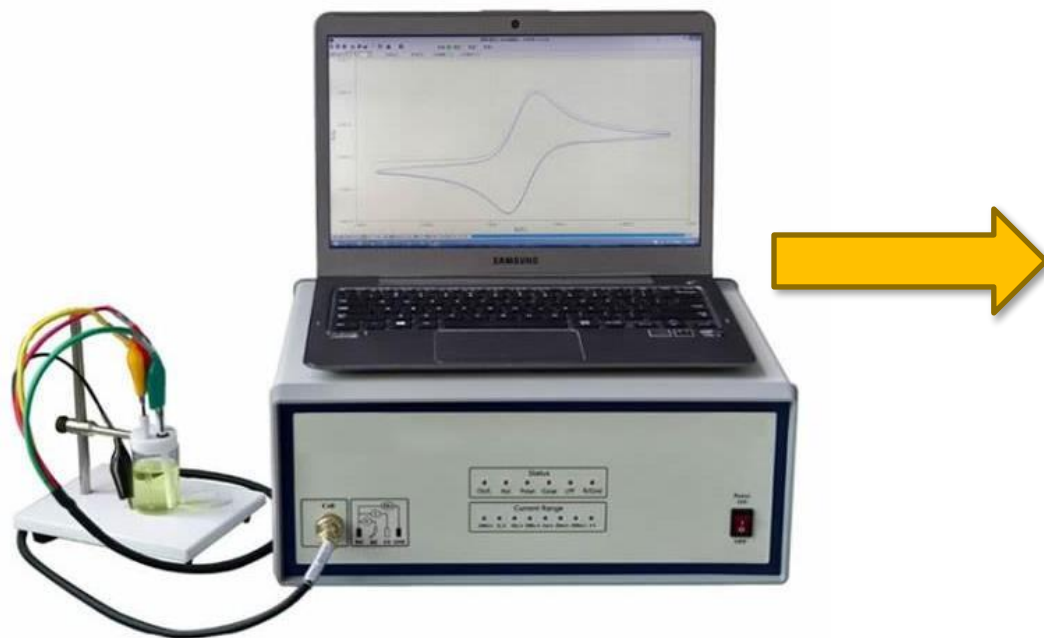


Ηλεκτροχημικές Τεχνικές & (Βιο)Αισθητήρες



χθες



σήμερα

Χρήστος Κόκκινος
Αναπ. Καθηγητής ΕΚΠΑ

Agenda

Σύντομη Εισαγωγή

- Γαλβανικά στοιχεία
- Ποτενσιομετρία
- Κουλομετρία
- Αμπερομετρία
- Βολταμμετρία

Κατασκευή αισθητήρων με νέες τεχνολογίες

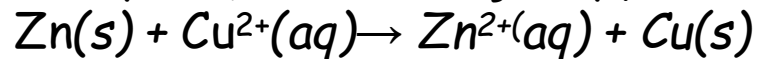
- 3D printing
- Screen printed
- Laser engraving

Βιοαισθητήρες

- Ενζυμικοί
- Νανοσωματίδια

Γαλβανικά στοιχεία

Κάθε αντίδραση οξειδοαναγωγής είναι μεταφορά ηλεκτρονίων και γίνεται όταν έλθουν σε επαφή τα αντιδρώντα σώματα. Π.χ. αν βυθίσουμε ένα φύλλο Zn (τσίγκος) σε υδατικό διάλυμα που περιέχει Cu^{2+} π.χ. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (γαλαζόπετρα), τα ιόντα Cu^{2+} του διαλύματος έρχονται σε επαφή με το μεταλλικό Zn και γίνεται η αυθόρμητη αντίδραση, που είναι εξώθερμη:



Η ενέργεια που ελευθερώνεται υπό τη μορφή θερμότητας «πάει χαμένη». Πως θα χρησιμοποιήσουμε αυτή την ενέργεια για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος δηλαδή, να τη μετατρέψουμε σε ηλεκτρική ενέργεια



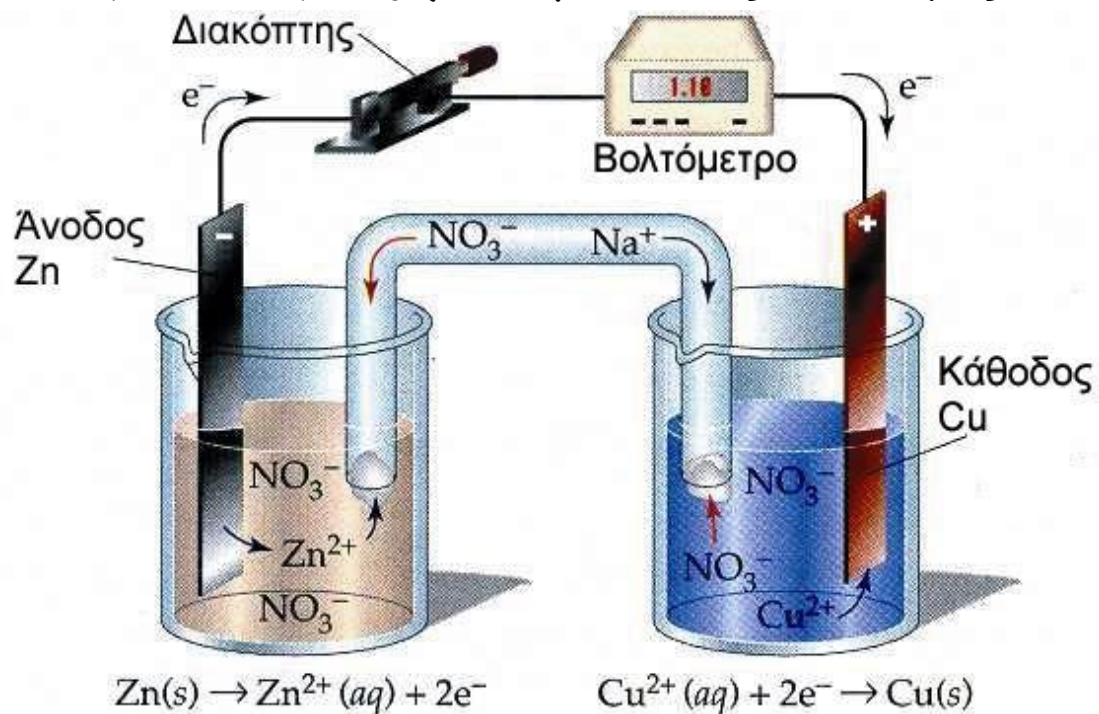
Φύλλο Zn βυθίζεται σε υδατικό διάλυμα που περιέχει Cu^{2+} . Τα ιόντα Cu^{2+} επικάθονται στην επιφάνεια του μεταλλικού Zn καθώς και στον πυθμένα του δοχείου. Το διάλυμα αρχίζει να αποχρωματίζεται.

Αν φροντίσουμε οι δύο αυτές ημιαντιδράσεις να γίνουν χωριστά,

$\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$ ημιαντίδραση οξείδωσης

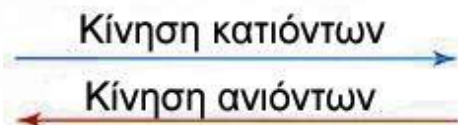
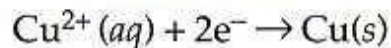
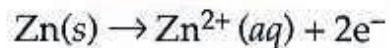
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$ ημιαντίδραση αναγωγής

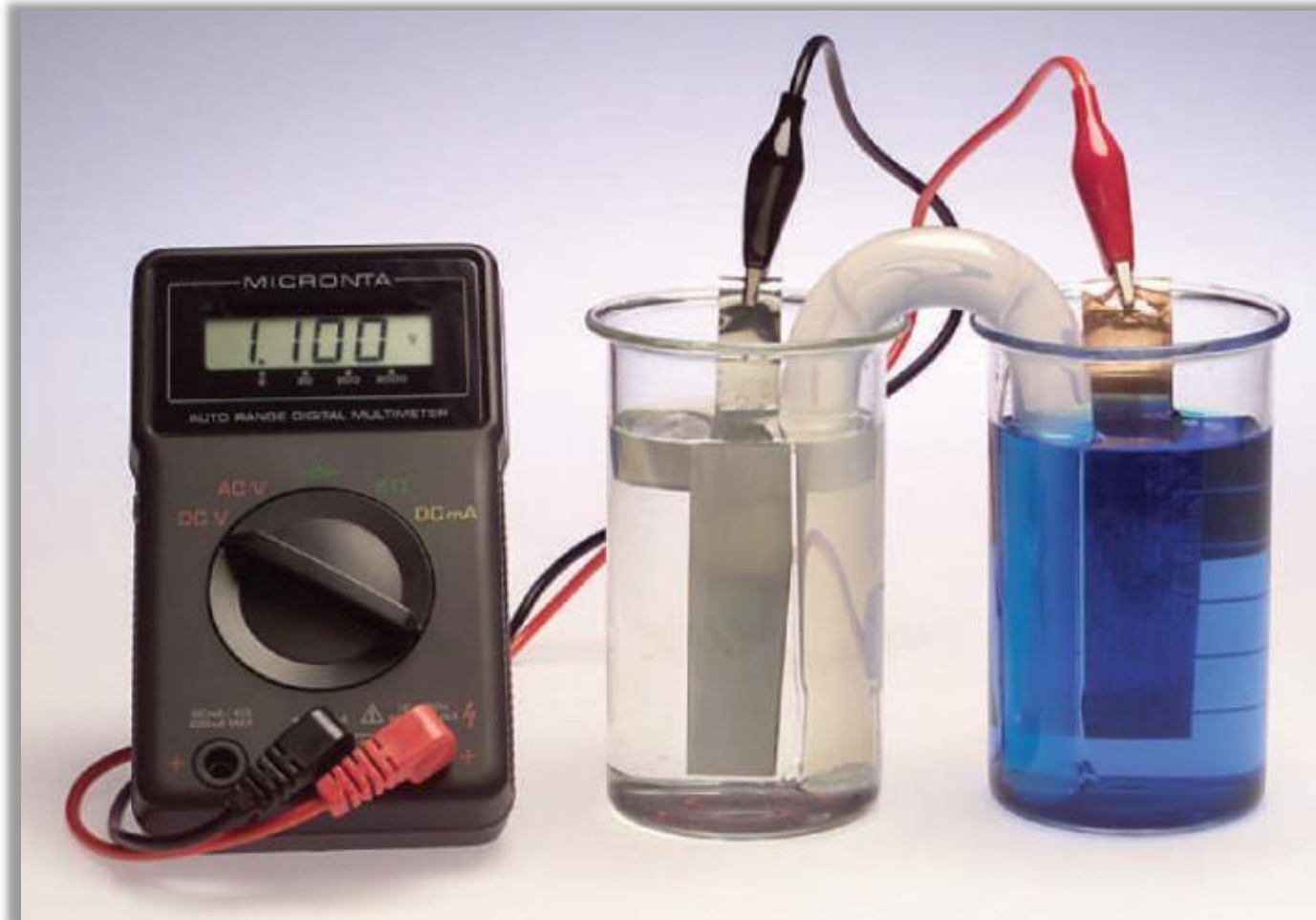
Τότε παράγεται ηλεκτρική ενέργεια. Η διάταξη αυτή αποτελείται από δύο δοχεία, το ένα περιέχει διάλυμα Zn^{2+} , όπου εμβαπτίζεται έλασμα Zn (ημιστοιχείο Zn / Zn^{2+}) και το άλλο Cu^{2+} με μεταλλικό Cu (ημιστοιχείο Cu / Cu^{2+}). Τα δύο διαλύματα είναι συνδεδεμένα με ένα σωλήνα ο οποίος περιέχει συνήθως διάλυμα KNO_3 ή KCl ή NH_4Cl ή NH_4NO_3 (ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος ή γέφυρα άλατος).



Στοιχείο Daniell

Άνοδος (-): οξείδωση
Κάθοδος (+): αναγωγή





Στοιχείο Daniell

Εξίσωση Nernst



έχει τη μορφή

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A_{av}}}{a_{A_{ox}}} \quad (11-3)$$

$$\eta \quad E = E^0 - \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{a_{A_{av}}}{a_{A_{ox}}} \quad (11-3a)$$

όπου

E^0 = κανονικό δυναμικό του ηλεκτροδίου σε volts

R = παγκόσμια σταθερά των αερίων = $8,31441 \text{ volt coulomb } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T = απόλυτη θερμοκρασία (σε $^\circ\text{K}$)

F = σταθερά του Faraday = $96485,38 \text{ coulombs/eq}$

n = ο αριθμός των ηλεκτρονίων, που συμμετέχουν στην αντίδραση (eq/mol)

$a_{A_{av}}$ = η ενεργότητα της ανηγμένης μορφής του οξειδοαναγωγικού ζεύγους

$a_{A_{ox}}$ = η ενεργότητα της οξειδωμένης μορφής του οξειδοαναγωγικού ζεύγους.

$$E = E^{0'} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{av}]}{[A_{ox}]}$$

Για τη γενική αντίδραση



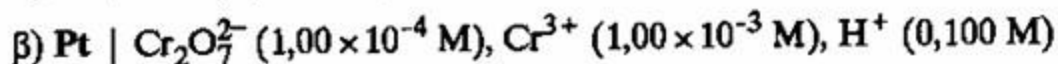
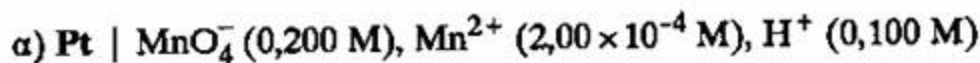
η εξίσωση του Nernst είναι

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

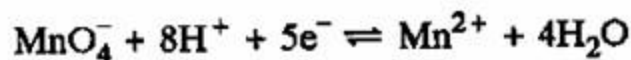
Με αντικατάσταση των τιμών των σταθερών R και F στην εξίσωση και διαίρεση των νεπερείων λογαρίθμων με 2,303, για τη μετατροπή τους σε δεκαδικούς, η εξίσωση του Nernst για θερμοκρασία 25°C (298°K) γίνεται

$$E = E^0 - \frac{0,05916}{n} \log \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

Παράδειγμα Να υπολογισθούν τα δυναμικά ηλεκτροδίων για τα εξής συστήματα :



Λύση. α) Η εξίσωση της ημιαντιδράσεως αναγωγής είναι

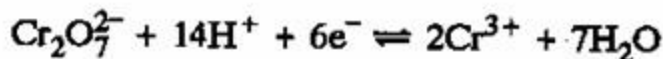


Άρα έχουμε την εξίσωση

$$E = E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}}^0 - \frac{0,05916}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} = +1,51 -$$

$$\frac{0,05916}{5} \log \frac{2,00 \times 10^{-4}}{(0,200)(0,100)^8} = +1,45 \text{ V.}$$

β) Η εξίσωση της ημιαντιδράσεως αναγωγής είναι



Άρα έχουμε την εξίσωση

$$E = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}}^0 - \frac{0,05916}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}$$

$$= +1,33 - \frac{0,05916}{6} \log \frac{(1,00 \times 10^{-3})^2}{(1,00 \times 10^{-4})(0,100)^{14}} = +1,21 \text{ V.}$$

Γενικά χαρακτηριστικά ηλεκτροαναλυτικών τεχνικών

Βασικά πλεονεκτήματα:

- Μικρό κόστος απαιτούμενης οργανολογίας
- Μηδαμινό κόστος μετρήσεων
- Πολύ χαμηλά όρια μετρήσεων
- Μεγάλη ποικιλία προσδιοριζόμενων ενώσεων
- Δυνατότητα μη καταστροφικών μετρήσεων

Βασικά μειονεκτήματα:

- Παρεμποδίσεις σημαντικές (για ορισμένες τεχνικές)
- Συχνά παρατηρούμενη αστάθεια αναλυτικού σήματος
- Συχνά σύνθετη / πολύπλοκη θεωρία

Ποτενσιομετρία

- Οι ποτενσιομετρικές μέθοδοι ανάλυσης βασίζονται στη μέτρηση του δυναμικού ηλεκτροχημικών στοιχείων σε συνθήκες (πρακτικώς) μηδενικού ρεύματος. Οι συγκεντρώσεις ιόντων προσδιορίζονται με απευθείας μετρήσεις του δυναμικού ηλεκτροδίων μεμβράνης.
- Εφαρμογές: Στις βιομηχανίες μετρείται το pH πολλών καταναλωτικών προϊόντων, στα βιομηχανικά και αστικά απόβλητα παρακολουθείται συνεχώς το pH, οι ωκεανογράφοι μετρούν το CO_2
- Οργανολογία: ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, το κατάλληλο ενδεικτικό ηλεκτρόδιο και μια συσκευή μέτρησης του δυναμικού.

Βολτόμετρο

84.2 mV

Ηλεκ. Αναφοράς

E_{ref}

Γέφυρα άλατος

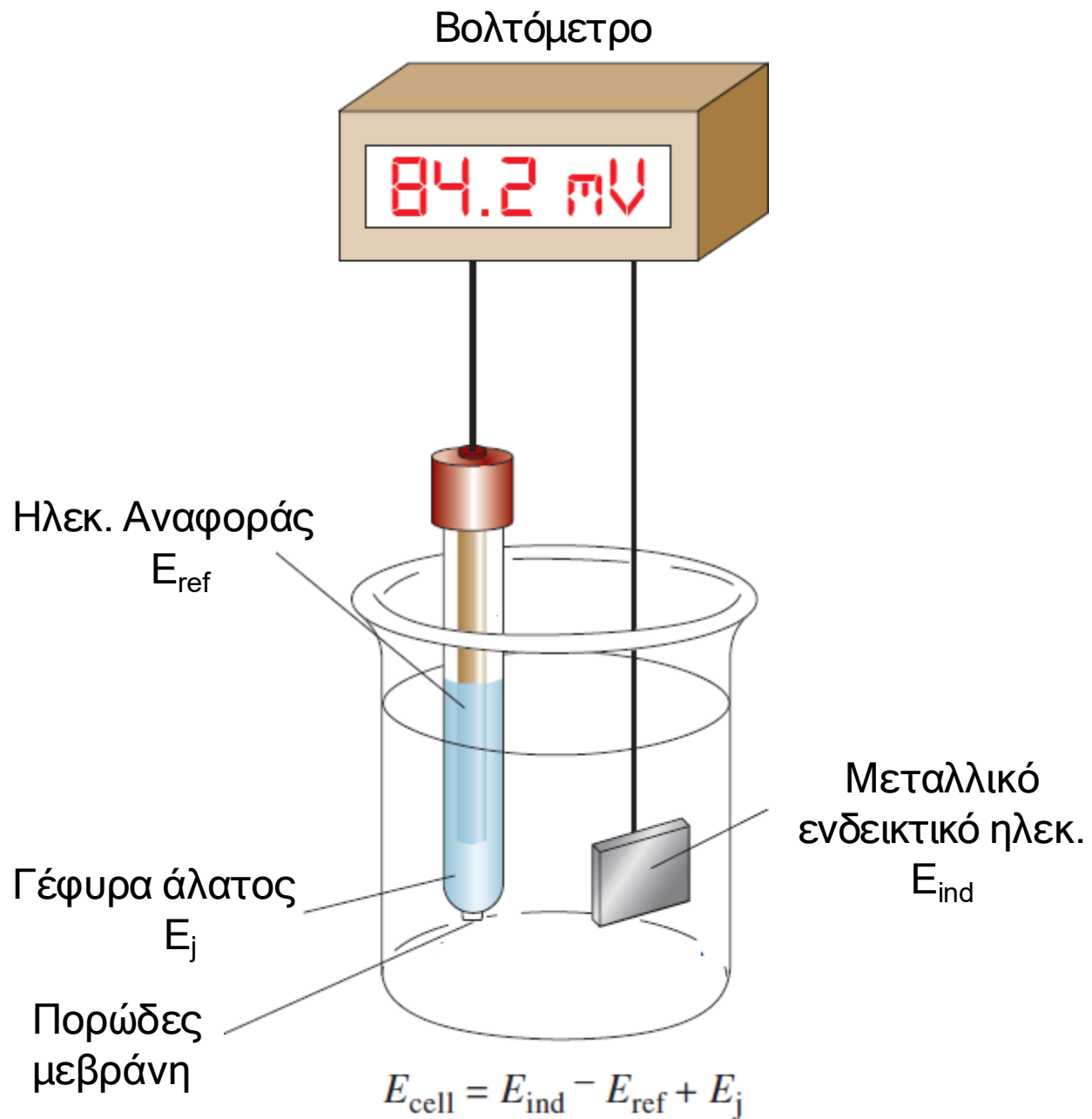
E_j

Πορώδες
μεμβράνη

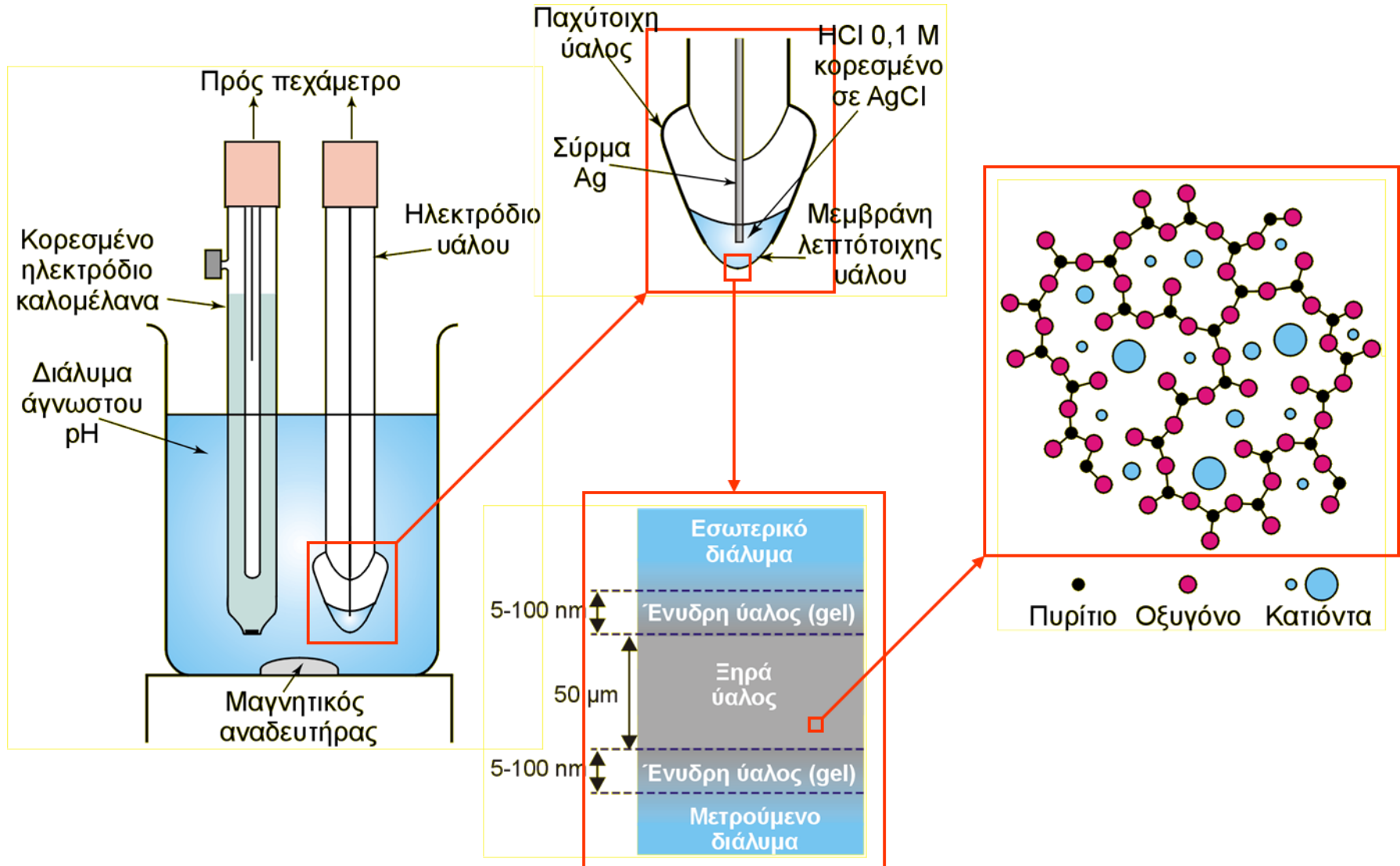
Μεταλλικό
ενδεικτικό ηλεκ.

E_{ind}

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_j$$



Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων τύπου “Υάλινης μεμβράνης” - pHμετρο



Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων τύπου “Υάλινης μεμβράνης” -pHμετρο

-Το στοιχείο αποτελείται από ένα ενδεικτικό ηλεκτρόδιο υάλου και ηλεκτρόδιο καλομέλανα ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, εμβαπτισμένο σε ένα διάλυμα αγνώστου pH. Το ενδεικτικό ηλεκτρόδιο αποτελείται από λεπτή και ευαίσθητη στο pH υάλινη μεμβράνη στερεωμένη στο άκρο ενός υάλινου ή πλαστικού σωλήνα. Στον σωλήνα περιέχεται μικρός όγκος αραιού διαλύματος HCl κορεσμένο σε AgCl. Ένα σύρμα Ag σε αυτό το διάλυμα σχηματίζει ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl, το οποίο συνδέεται στη μία από τις υποδοχές μιας συσκευής μέτρησης δυναμικού, ενώ το ηλεκτρόδιο καλομέλανα συνδέεται στην άλλη. Η ενεργότητα των H^+ εσωτερικά της μεμβράνης είναι σταθερή, ενώ εξωτερικά είναι ενεργότητα των H^+ του μετρούμενου διαλύματος. Αυτή η διαφορά συγκεντρώσεων προκαλεί τη διαφορά δυναμικού, που μετρούμε με το πεχάμετρο.

-Υάλοι που επιτρέπουν τον προσδιορισμό και άλλων κατιόντων εκτός από το H^+ . Το επιθυμητό αποτέλεσμα επιτυγχάνεται με την πρόσμιξη ποσοτήτων Al_2O_3 ή B_2O_3 στην ύαλο. Τέτοια ηλεκτρόδια υάλου επιτρέπουν τον ποτενσιομετρικό προσδιορισμό κατιόντων όπως Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Li^+ και Ag^+ .



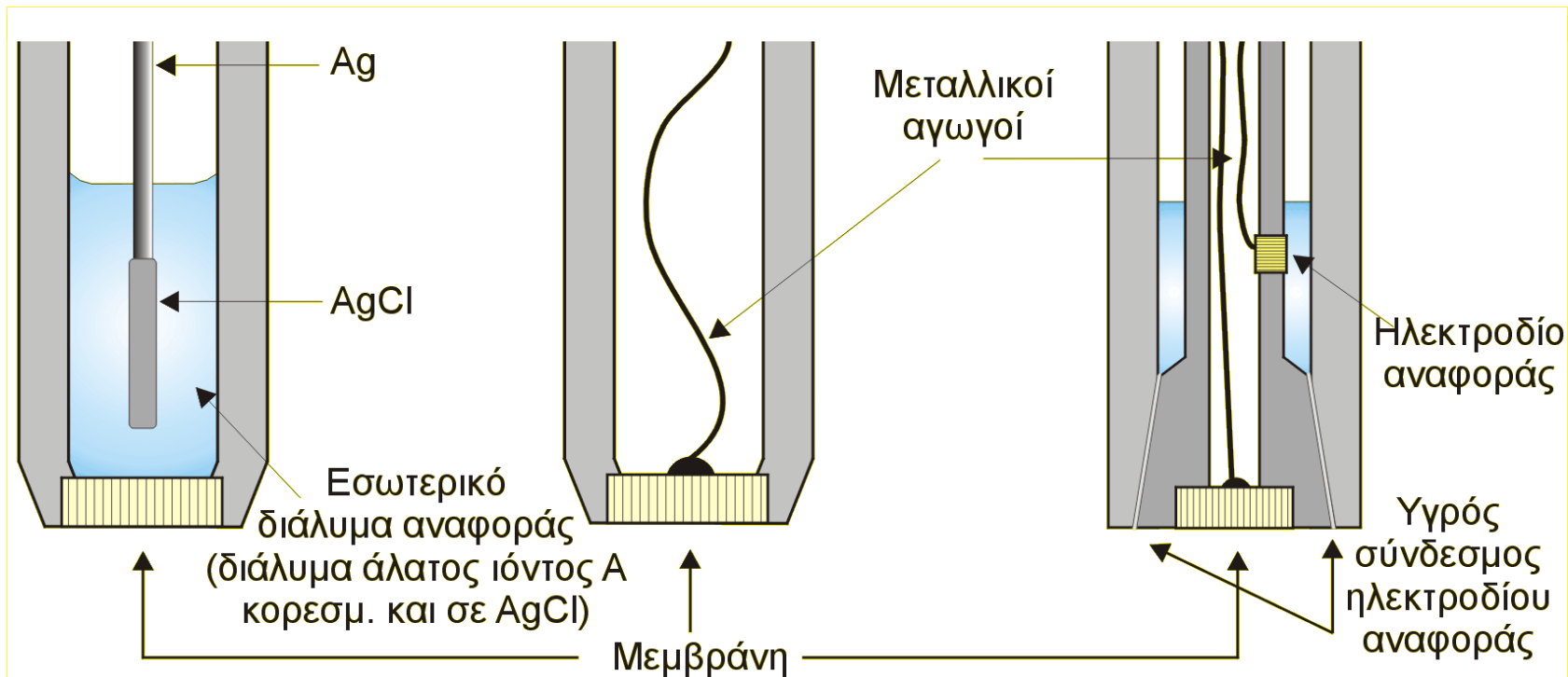
Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων τύπου “Στερεάς μεμβράνης”

-Ανάπτυξη στερεών μεμβρανών, οι οποίες εμφανίζουν εκλεκτικότητα προς διάφορα ανιόντα με μηχανισμό παρόμοιο με εκείνον με τον οποίο οι υάλινες μεμβράνες αποκρίνονται σε κατιόντα. Η εκλεκτικότητα μιας μεμβράνης προς ένα συγκεκριμένο κατιόν οφείλεται στην παρουσία ανιοντικών θέσεων στην επιφάνεια της υάλου. Ανάλογα, μια μεμβράνη με κατιοντικές εμφανίζει εκλεκτικότητα προς διάφορα ανιόντα.

-Μεμβράνες κατασκευασμένες από αλογονίδια του αργύρου, χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία για την κατασκευή εκλεκτικών ηλεκτροδίων ιόντων Cl^- , Br^- και I^- . Εμπορικά διαθέσιμα είναι εκλεκτικά ηλεκτρόδια με μεμβράνες πολυκρυσταλλικού Ag_2S για τον προσδιορισμό S^{2-} .

-Μίγματα PbS , CdS και CuS με Ag_2S παρέχουν μεμβράνες, οι οποίες είναι εκλεκτικές για τα ιόντα Pb^{2+} , Cd^{2+} και Cu^{2+} , αντιστοίχως.

Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων τύπου “Στερεάς μεμβράνης”



Με εσωτερικό
ηλεκτρόδιο αναφοράς

Με στερεή
επαφή

Ηλεκτρόδια
συνδυασμού



Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων τύπου “Στερεάς μεμβράνης”

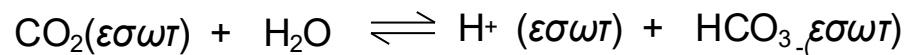
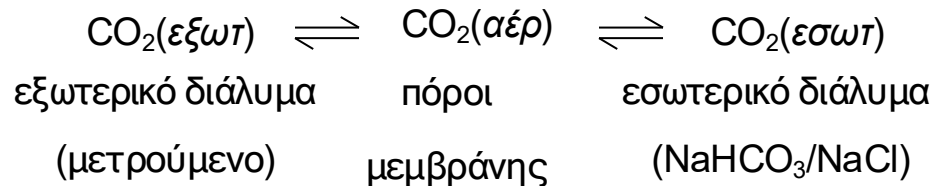
Προσδιοριζόμενο ιόν/ υλικό μεμβράνης	Περιοχή λειτουργίας, M	Παραμποδίσεις
F^- (μονοκρυσταλ. LaF_3)	$1 - 10^{-6}$	$0,1\text{ M OH}^-$ προκαλεί $<10\%$ παρεμπόδιση όταν $[F^-] = 10^{-3}\text{ M}$
Cl^- ($AgCl+Ag_2S$)	$1 - 5 \times 10^{-5}$	$\mu\lambda: 2 \times 10^{-7} CN^-, 5 \times 10^{-7} I^-, 3 \times 10^{-3} Br^-, 10^{-2} S_2O_3^{2-}, 0,12 NH_3$ $80 OH^-$. $\pi\nu\lambda: S^{2-}$
Br^- ($AgBr+Ag_2S$)	$1 - 5 \times 10^{-6}$	$\mu\lambda: 8 \times 10^{-5} CN^-, 2 \times 10^{-4} I^-, 2 NH_3, 400 Cl^-, 3 \times 10^4 OH^-$. $\pi\nu\lambda: S^{2-}$
I^- ($AgI+Ag_2S$)	$1 - 5 \times 10^{-8}$	$\mu\lambda: 0,4 CN^-, 5 \times 10^3 Br^-, 10^5 S_2O_3^{2-}, 10^6 Cl^-$
SCN^- ($AgSCN+Ag_2S$)	$1 - 5 \times 10^{-6}$	$\mu\lambda: 10^{-6} I^-, 3 \times 10^{-3} Br^-, 7 \times 10^{-3} CN^-, 0,13 S_2O_3^{2-}, 20 Cl^-, 100 OH^-$. $\pi\nu\lambda: S^{2-}$
CN^- ($AgI+Ag_2S$)	$10^{-2} - 10^{-6}$	$\mu\lambda: 10^{-1} I^-, 5 \times 10^3 Br^-, 10^6 Cl^-$. $\pi\nu\lambda: S^{2-}$
Ag^+/S^{2-} (Ag_2S)	$1 - 10^{-7}$	Ο Hg^{2+} πρέπει να είναι κάτω από 10^{-7} M
Cd^{2+} ($CdS+Ag_2S$)	$10^{-1} - 10^{-7}$	Τα Fe^{2+} και Pb^{2+} μπορεί να παρεμποδίζουν. $\pi\nu\lambda: Hg^{2+}, Ag^+, Cu^{2+}$
Cu^{2+} ($CuS+Ag_2S$)	$10^{-1} - 10^{-8}$	Υψηλά επίπεδα $Fe^{2+}, Cd^{2+}, Br^-, Cl^-$. $\pi\nu\lambda: Hg^{2+}, Ag^+, Cu^+$
Pb^{2+} ($PbS+Ag_2S$)	$10^{-1} - 10^{-6}$	$\pi\nu\lambda: Hg^{2+}, Ag^+, Cu^{2+}$

• $\mu\lambda$: μέγιστος λόγος ($c_{\text{παραμποδίζοντος}}/c_{\text{αναλύτη}}$) για να μην υπάρχει παρεμπόδιση.

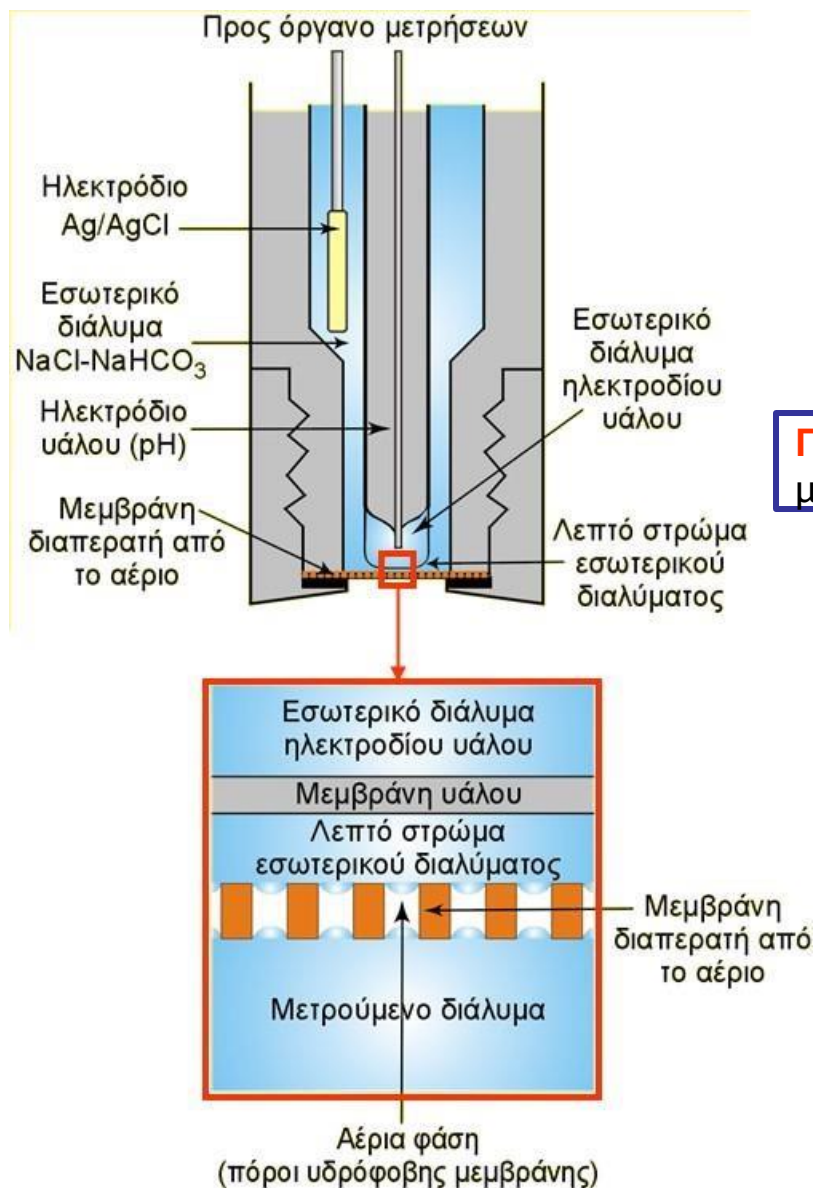
• $\pi\nu\lambda$: πρέπει να λείπουν.

Ηλεκτρόδια αερίων

Τυπικό παράδειγμα: Ηλεκτρόδιο CO_2



Προσοχή: Το εσωτερικό διάλυμα δεν έρχεται σε επαφή με το μετρούμενο.



Αποτελείται από σωλήνα που περιέχει ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, ένα εκλεκτικό ηλεκτρόδιο ιόντων και ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη. Στο άκρο του σωλήνα τοποθετείται μεμβράνη, που είναι διαπερατή από αέρια, και λειτουργεί ως φραγμός μεταξύ εσωτερικού διαλύματος και μετρούμενου διαλύματος. Χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό διαλυτών αερίων σε διαλύματα. Η μικροπορώδης μεμβράνη (πόροι $< 1 \mu\text{m}$) κατασκευάζεται από υδρόφοβο πολυμερές. Και επιτρέπει την ελεύθερη διέλευση των αερίων, αλλά αποτρέπει την είσοδο του διαλύματος



Ηλεκτρόδια αερίων

Εμπορικά ηλεκτρόδια αερίων		
Αέριο	Ισορροπία στο εσωτερικό διάλυμα	Ηλεκτρόδιο - αισθητήρας
NH₃	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	pH (υάλου)
CO₂	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	pH (υάλου)
HCN	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	pCN (Ag ₂ S+AgI)
HF	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$	pF (LaF ₃)
H₂S	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	pS (Ag ₂ S)
SO₂	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	pH (υάλου)
NO₂	$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	pNO ₃ (PVC-ιονανταλλάκτη)

<https://www.youtube.com/watch?v=eOPXwaQavd0>

Κουλομετρία

Πραγματοποιείται ηλεκτρόλυση για αρκετό χρονικό διάστημα, ώστε να επιτευχθεί πλήρης οξειδωση ή αναγωγή του αναλύτη.

Προσδιορίζεται η ποσότητα του αναλύτη με μέτρηση του ηλεκτρικού φορτίου, το οποίο απαιτείται για την ποσοτική μετατροπή του αναλύτη σε ένα προϊόν.

Απαιτείται **απόδοση ρεύματος 100%** (ολόκληρη η ποσότητα του ρεύματος να καταναλωθεί για την αναλυτική αντίδραση και όχι και σε παράλληλες αντιδράσεις

Νόμος Faraday

$$m = \frac{Q}{nF} \times M$$

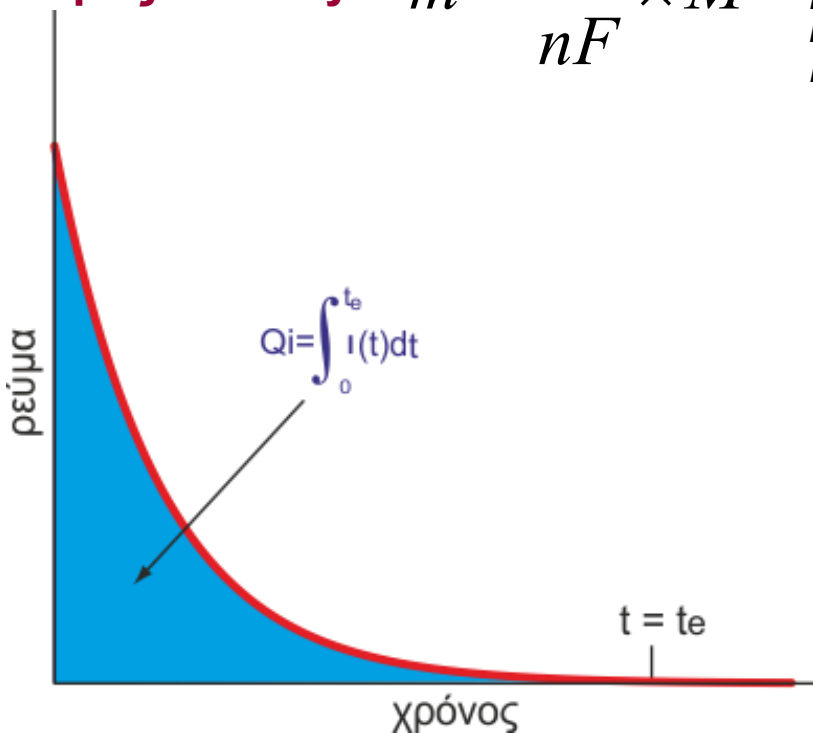
m = βάρος (μάζα) οξειδούμενης ή αναγόμενης ουσίας, σε g

Q = ποσότητα διερχόμενου ηλεκτρισμού σε coulomb (C)

M = μοριακή μάζα ουσίας (g/mol)

n = αριθμός ηλεκτρονίων που συμμετέχουν (eq/mol)

F = σταθερά Faraday = 96484,56 C/eq



Υπολογισμός φορτίου

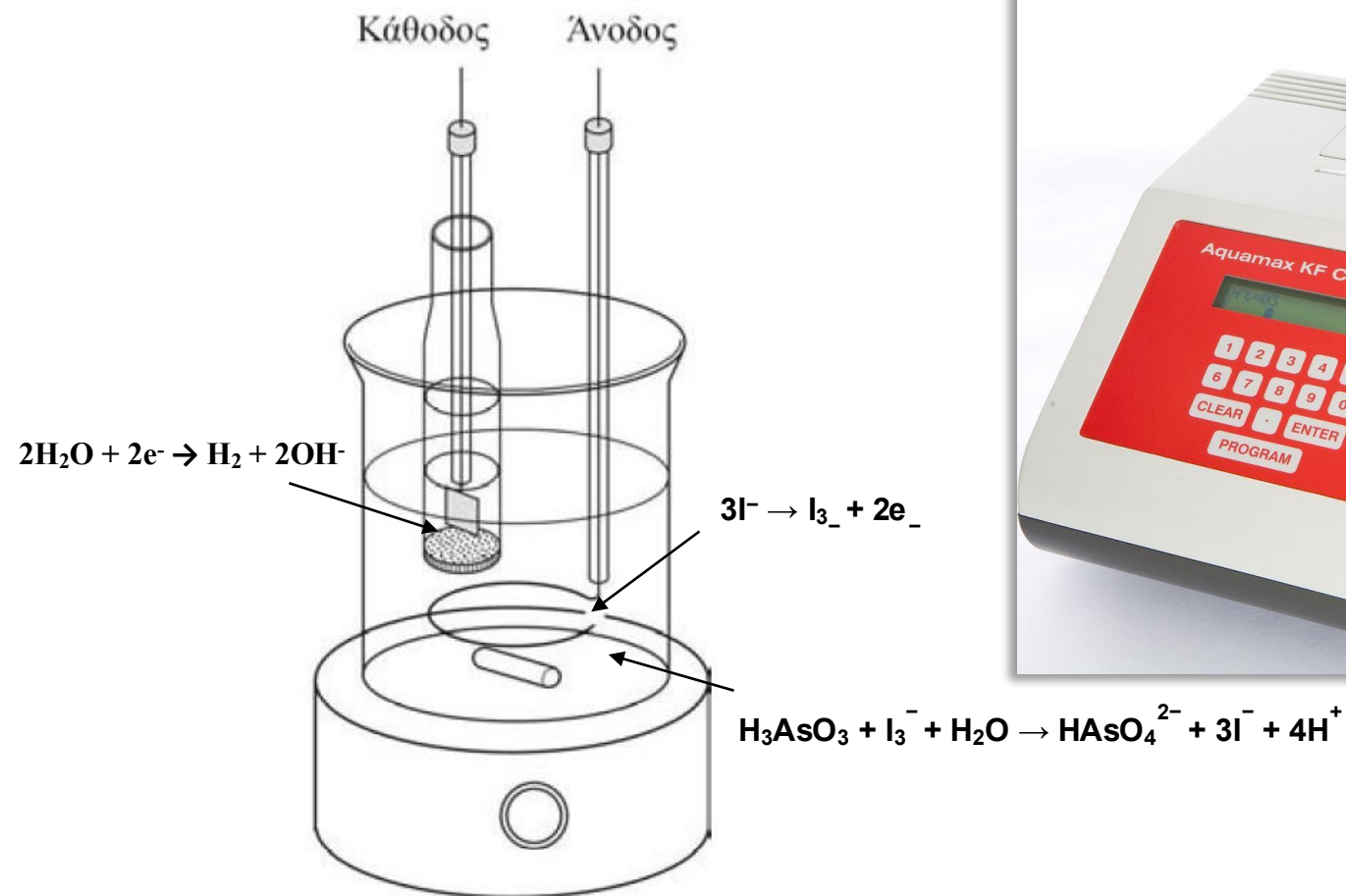
$$Q = i \times t$$

$$Q = \int_0^t i dt$$

Παράδειγμα: προσδιορισμός As(III) με κουλομετρική ογκομέτρηση

Το As(III) (As_2O_3 ή H_3AsO_3) δεν μπορεί να οξειδωθεί πρωτογενώς σε άνοδο Pt. Για αυτό προστίθεται περίσσεια ιόντων I^- που οξειδώνονται προς I_2 .

Το παραγόμενο ιώδιο αντιδρά με το As(III): $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HAsO}_4^{2-} + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+$
Το ΤΣ εντοπίζεται με τη χρήση αμύλου το οποίο η πρώτη περίσσεια I_2 χρωματίζει κυανό:
 $\text{άμυλο} + \text{I}_3^- \rightarrow [\text{άμυλο}-\text{I}_2] \text{ (κυανοϊώδες)} + \text{I}^-$

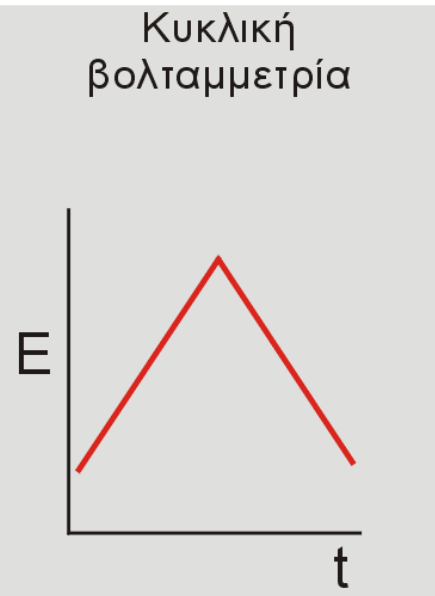
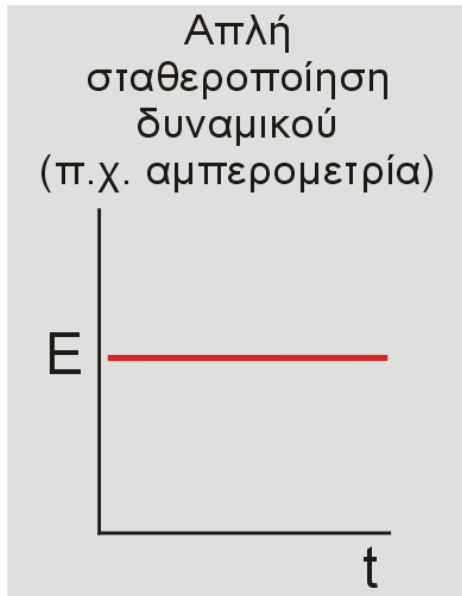


Βολταμμετρία- Αμπερομετρία

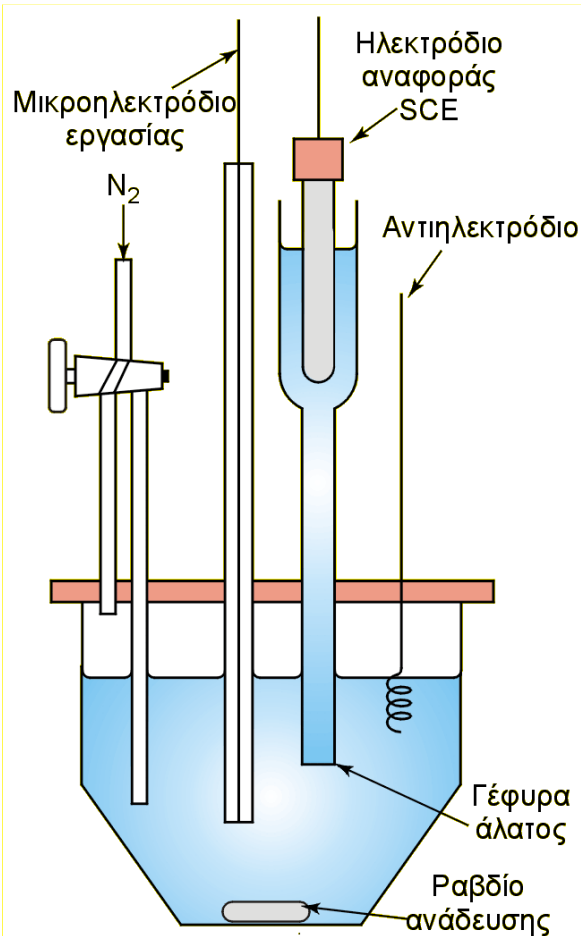
Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται σε συνθήκες που ευνοούν την πόλωση ενός μικρού ενδεικτικού ηλεκτροδίου του **ηλεκτροδίου εργασίας**. Για ενίσχυση της πόλωσης, τα ηλεκτρόδια εργασίας έχουν μικρές επιφάνειες

-**Βολταμμετρία**: Μεταβολή δυναμικού συναρτήσει του χρόνου και μέτρηση του ρεύματος για την **μη ποσοτική** οξείδωση ή αναγωγή της προσδιοριζόμενης ουσίας **A**.

-**Αμπερομετρία**: Το ρεύμα, που είναι ανάλογο της συγκέντρωσης του αναλύτη, μετρείται σε **σταθερό δυναμικό**.



Κυψελίδες



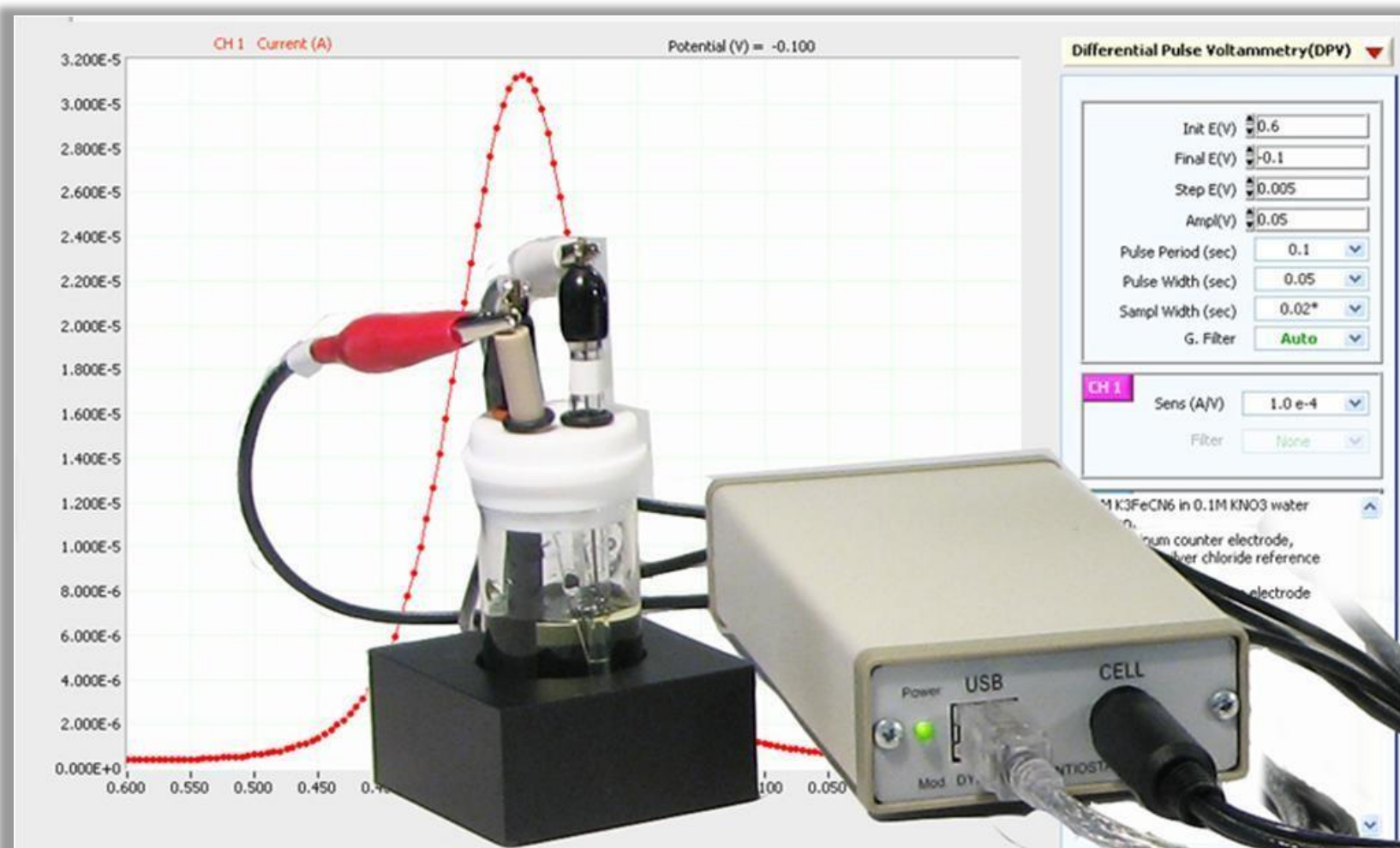
Ηλεκτρόδιο εργασίας του οποίου το δυναμικό ως προς το **ηλεκτρόδιο αναφοράς**, μεταβάλλεται

(βολταμετρία) ή παραμένει σταθερό (αμπερομετρία) με τον χρόνο.

Οι διαστάσεις είναι μικρές για ταχύτατη πόλωση.

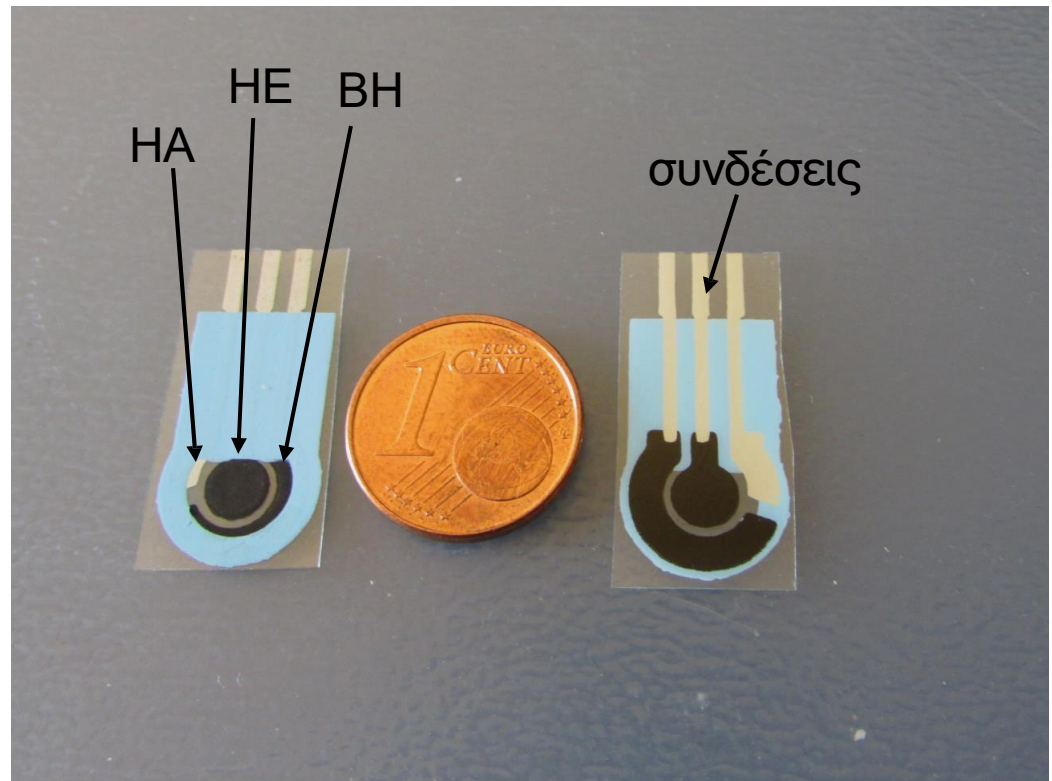
Στο ηλεκτρόδιο αναφοράς το δυναμικό παραμένει σταθερό σε όλη τη διάρκεια του πειράματος.

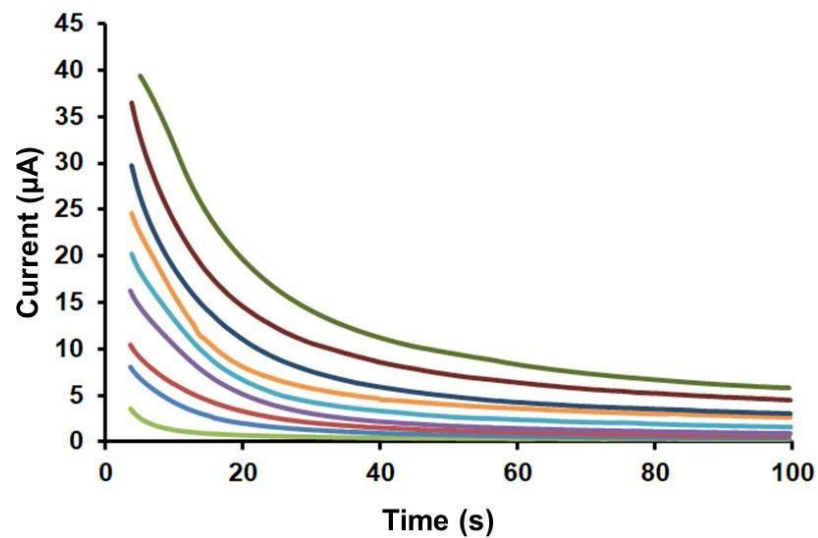
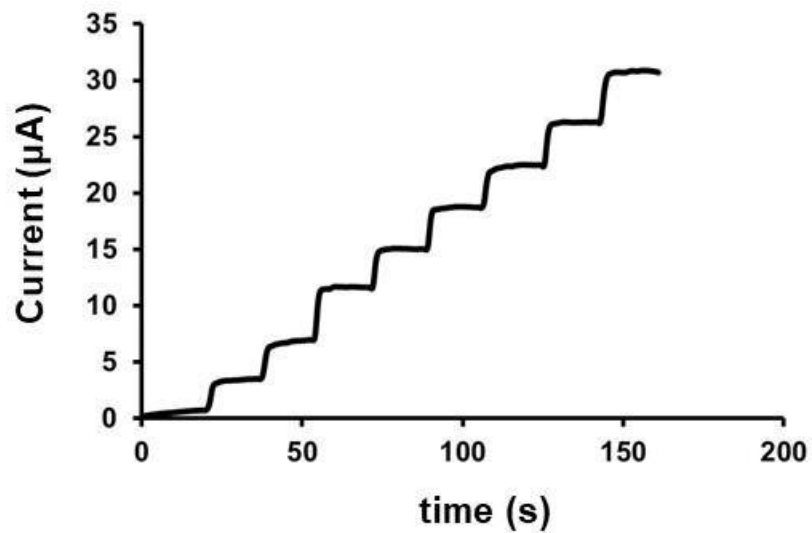
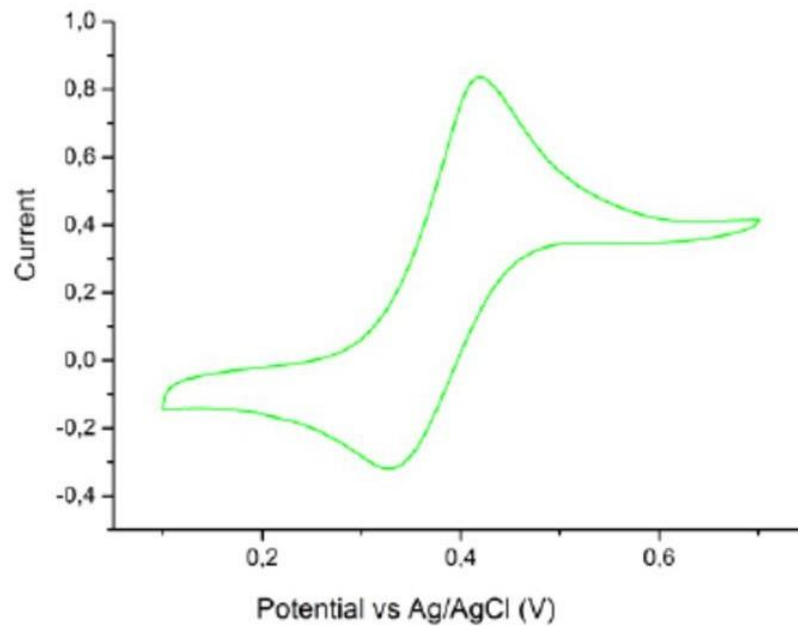
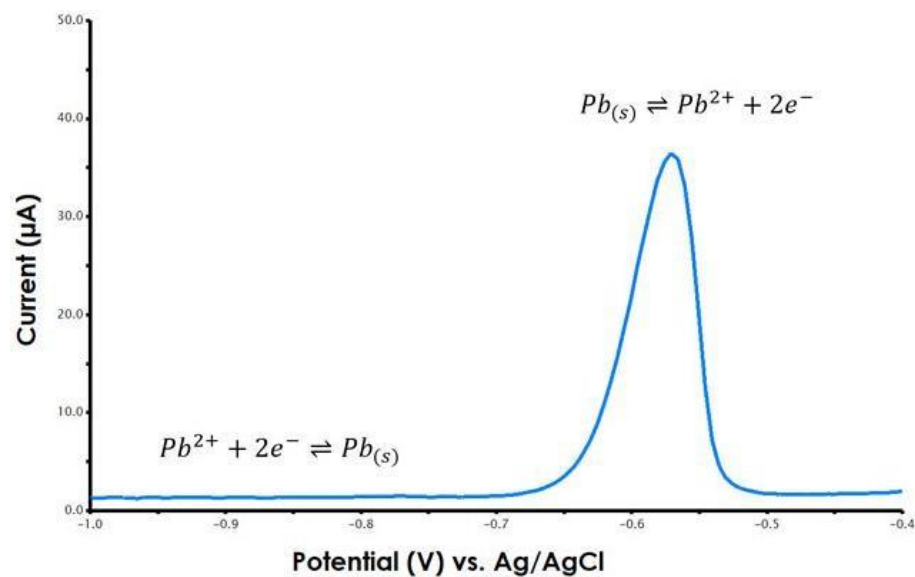
Το **αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο** ή **αντιηλεκτρόδιο** ή **βοηθητικό**, το οποίο συνήθως είναι ένα απλό σπείραμα λευκοχρύσου ή μια επιφάνεια άνθρακα- και εξυπηρετεί την αγωγή του ρεύματος από την πηγή σήματος μέσω του διαλύματος προς το ηλεκτρόδιο εργασίας



Ηλεκτρόδια Εργασίας

Τα ηλεκτρόδια εργασίας είναι συχνά μικροί επίπεδοι δίσκοι αγωγίμου υλικού. Το αγωγίμο υλικό μπορεί να είναι ένα αδρανές μέταλλο, όπως λευκόχρυσος ή χρυσός, γραφίτης ή υαλώδης άνθρακας, μεταλλικά άλατα ή οξείδια αναμειγμένα με πάστα άνθρακα, όπως βισμούθιου, χαλκού, κασσιτέρου αντιμονίου, υδραργύρου.



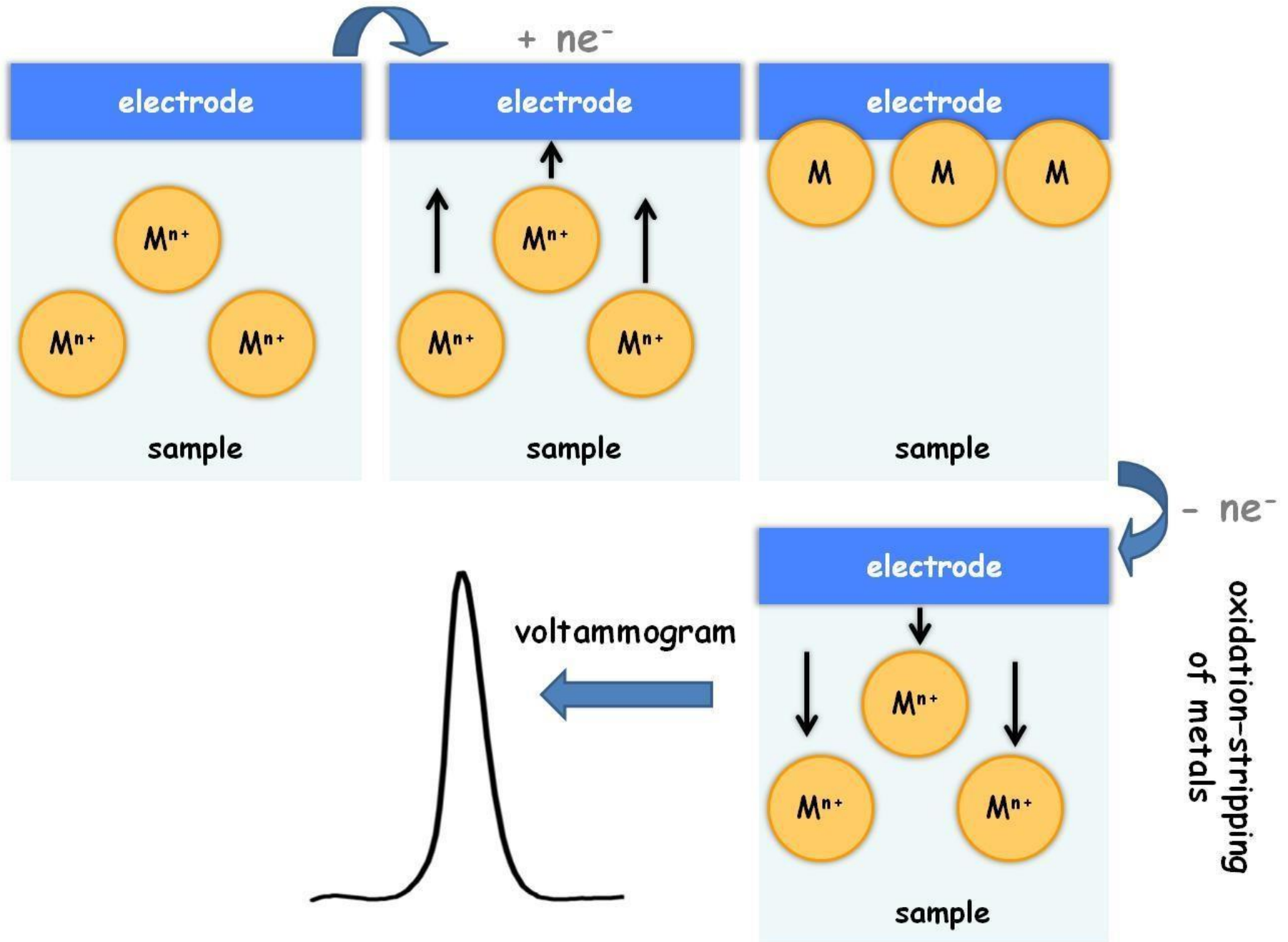


Αναδιαλυτική βολταμμετρία

Στην αναδιαλυτική βολταμμετρία χρησιμοποιούνται δύο στάδια:

- α) Το **στάδιο της προσυγκέντρωσης** (απόθεσης) της αναλυόμενης ουσίας από το διάλυμα του δείγματος επάνω στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Μπορεί να θεωρηθεί ότι, κατά το στάδιο της προσυγκέντρωσης, το ηλεκτρόδιο «εμπλουτίζεται» με την αναλυόμενη ουσία
- β) Το στάδιο της **αναδιάλυσης** κατά το οποίο η προσυγκεντρωμένη ουσία ανάγεται ή οξειδώνεται με βολταμμετρική σάρωση

electrolytic preconcentration of metal cations

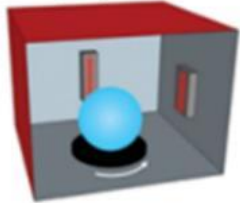


3D-printing

Ψηφιακό τρισδιάστατο αντικείμενο



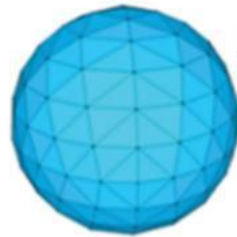
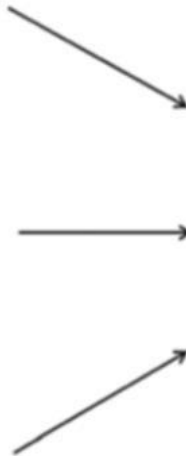
Σχεδίαση με λογισμικό CAD



Τρισδιάστατος σαρωτής

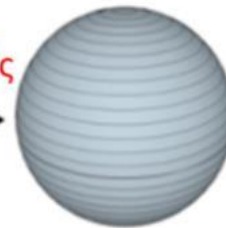


Λήψη φωτογραφιών



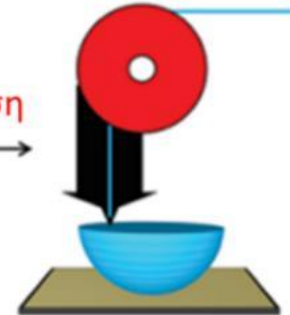
Αρχείο STL

Τεμαχισμός



Αρχείο G-code
(δισδιάστατες
στοιβάδες)

Εκτύπωση



4 βασικές κατηγορίες:

1. Μοντελοποίηση συνδυγμένης εναπόθεσης

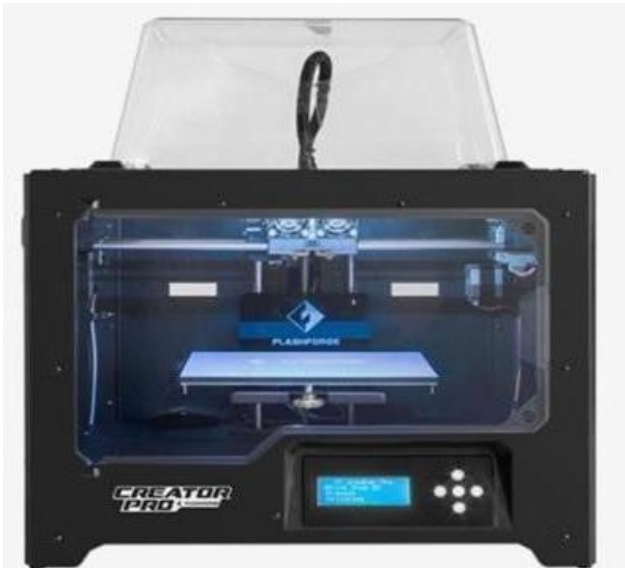
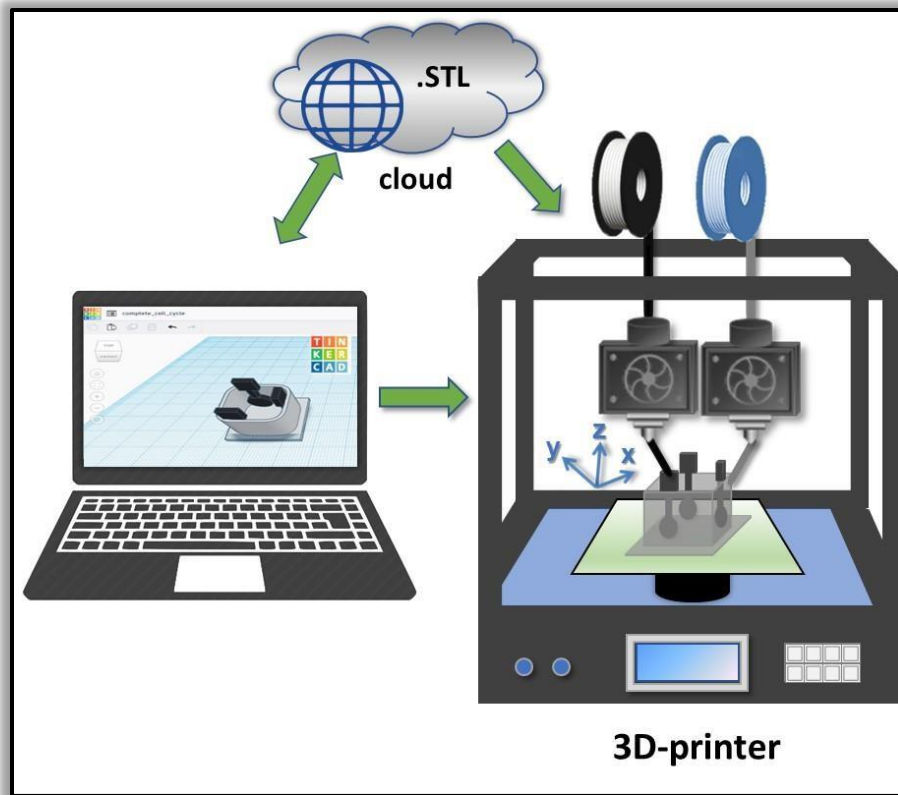
2. Φωτοπολυμερισμός

3. Κονιοποιημένη πρώτη ύλη

4. Πρώτη ύλη σε φύλλα

Μοντελοποίηση συντυγμένης εναπόθεσης (FDM)

- Δημιουργήθηκε από τον Scott Crump το 1989.
- Αρχή της διαδοχικής στρωματικής κατασκευής.
- Το υλικό τροφοδοτείται σε μορφή νήματος (filament) σε θερμαινόμενη κεφαλή όπου ρευστοποιείται και εξωθείται πάνω σε πλατφόρμα που έχει θερμοκρασία λίγο μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία ρευστοποίησής του, οπότε και στερεοποιείται στο προγραμματισμένο σχήμα.
- Τα υλικά που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι
 - PLA (πολυγαλακτικό οξύ)
 - ABS (συμπολυμερές ακρυλονιτριλίου-βουταδιενίου-στυρενίου)
 - TPU (θερμοπλαστική Πολυουρεθάνη)
- Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ταυτόχρονα νημάτια με διαφορετικές ιδιότητες χρησιμοποιώντας εκτυπωτές πολλαπλών κεφαλών.



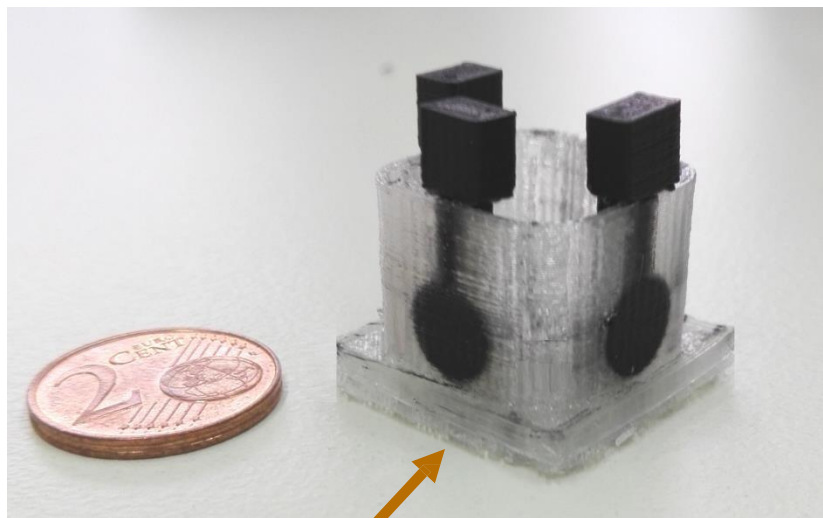
https://www.youtube.com/watch?v=_1eXqSSLJC4

3D printed deformable sensors, Science, 2020, 6, 25

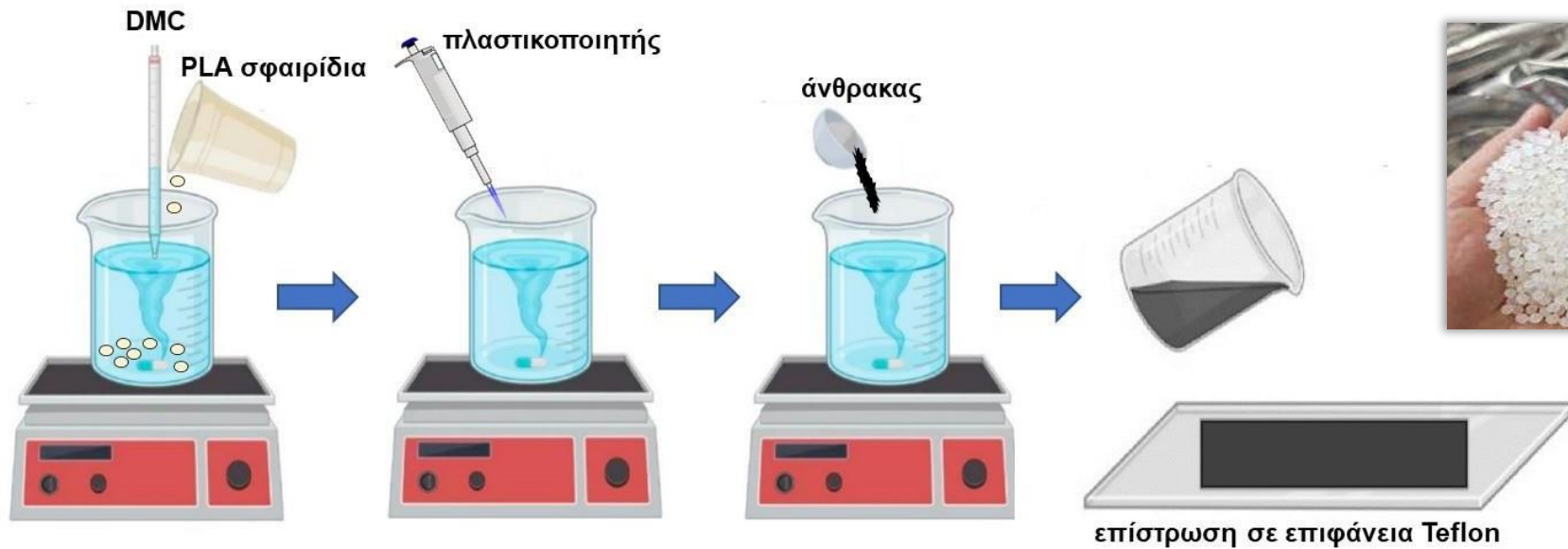
<https://www.science.org/doi/10.1126/sciadv.aba5575>

Πλεονεκτήματα αισθητήρων φτιαγμένων με FDM

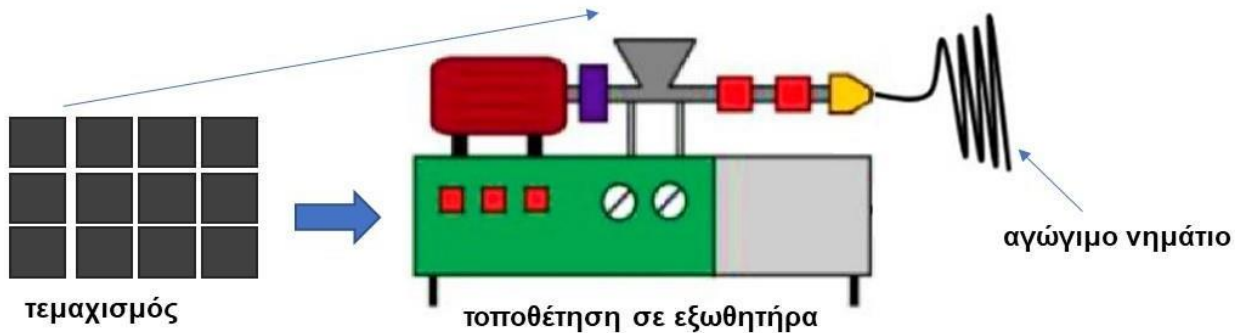
- Ο εξοπλισμός είναι μικρός σε μέγεθος και απλός στη χρήση του.
- Μπορούν να σχεδιαστούν και να κατασκευαστούν αισθητήρες σε διάφορα μεγέθη και σχήματα.
- Η κατασκευή τους βασίζεται σε ανοιχτού κώδικα λογισμικού και δεν είναι χρονοβόρα.
- Η δημιουργία πολλών ομοιόμορφων αντιγράφων γίνεται με μεγάλη ακρίβεια.
- Το λειτουργικό κόστος, καθώς και το κόστος των υλικών είναι πολύ χαμηλό.
- Μπορούν να κατασκευαστούν αισθητήρες χρησιμοποιώντας μεγάλη ποικιλία αγώγιμων νημάτων.
- Οι αισθητήρες που κατασκευάζονται είναι φιλικό προς το περιβάλλον, καθώς δεν χρησιμοποιούνται χημικά και δεν παράγονται απόβλητα
- Παρέχεται η δυνατότητα κατασκευής, σε ένα στάδιο, ηλεκτροχημικών διατάξεων κατασκευασμένων από διαφορετικά υλικά, με τη χρήση τρισδιάστατου εκτυπωτή με πολλαπλές κεφαλές.
- e-transferable αισθητήρες (το σχέδιο στέλνεται με email και εκτυπώνεται οπουδήποτε υπάρχει 3D εκτυπωτής, πχ. σε πλοίο, στην κορυφή βουνού, στην παραλία, σπίτι)



Σύνθεση ιδιοκατασκευασμένου filament



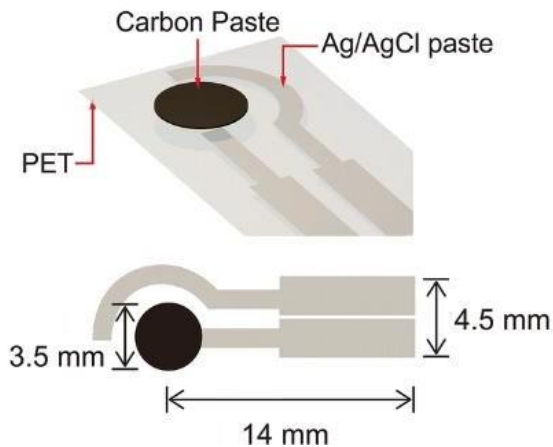
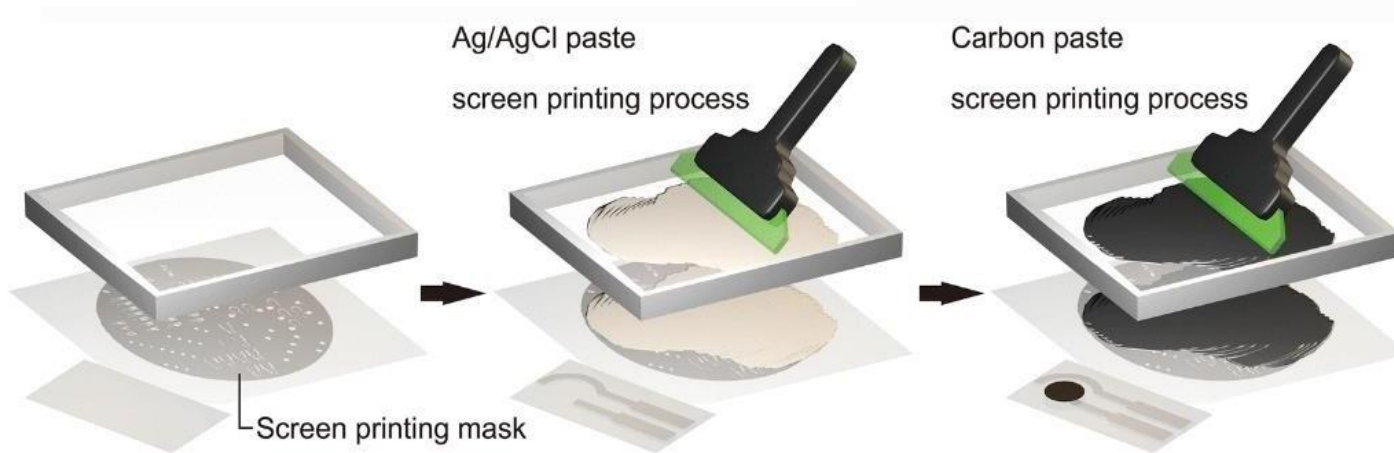
PLA σφαιρίδια



Αγώγιμο filament



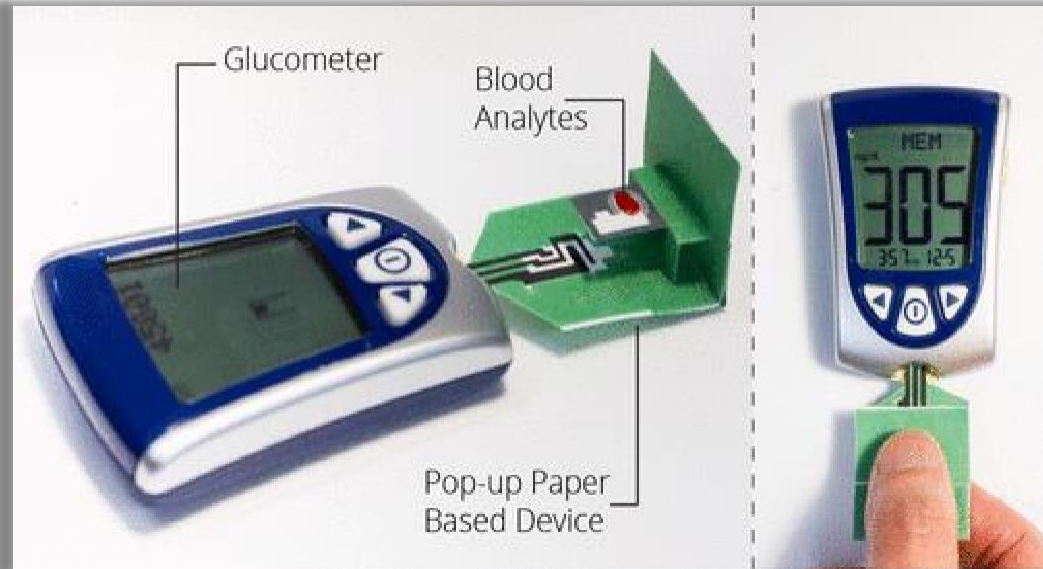
Screen -printing (εκτύπωση μέσω πλέγματος)



Η εκτύπωση βασίζεται στην απόθεση ενός αγώγιμου υλικού σε ένα μη αγώγιμο υπόστρωμα. Το αγώγιμο υλικό εκτύπωσης (συνήθως μελάνι γραφίτη), κινούμενο υπό πίεση με τη βοήθεια ελαστικού σαρώθρου μέσω ενός πλέγματος- εκμαγείου (screen), εκτυπώνεται στο υλικό στήριξης (υπόστρωμα)

Πλεονεκτήματα screen-printed αισθητήρων

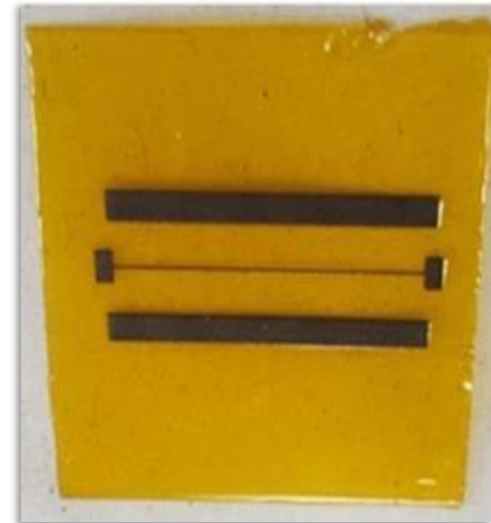
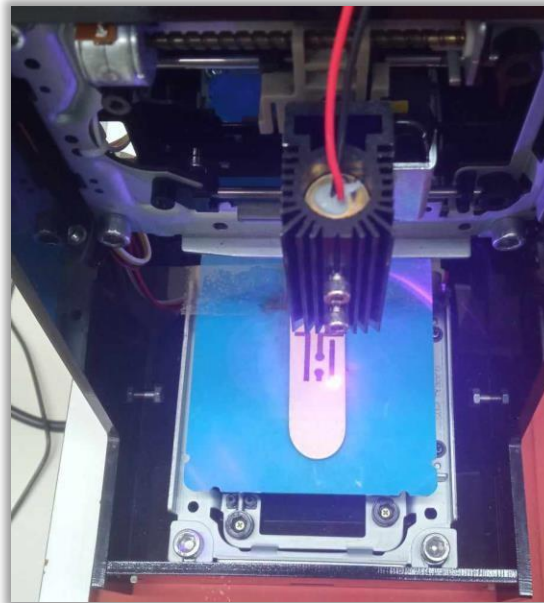
- Μπορούν να σχεδιαστούν και να κατασκευαστούν αισθητήρες σε διάφορα μεγέθη και σχήματα.
- Μαζική παραγωγή αισθητήρων.
- Χρησιμοποιούνται διάφορα υποστρώματα. Τελευταία χρησιμοποιούνται υποστρώματα χάρτου! Το χαρτί είναι φθινό υδρόφιλο υλικό που χάρη στα τριχοειδή φαινόμενα του τα αντιδραστήρια κινούνται μόνα τους χωρίς να απαιτείται πρόσθετη οργανολογία (π.χ. εξωτερικές μηχανικές αντλίες).

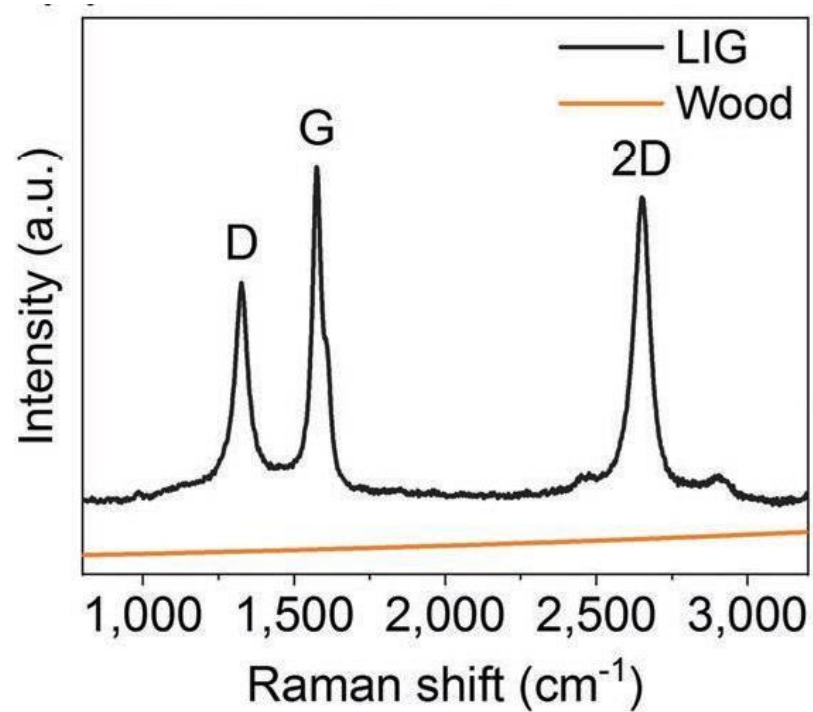
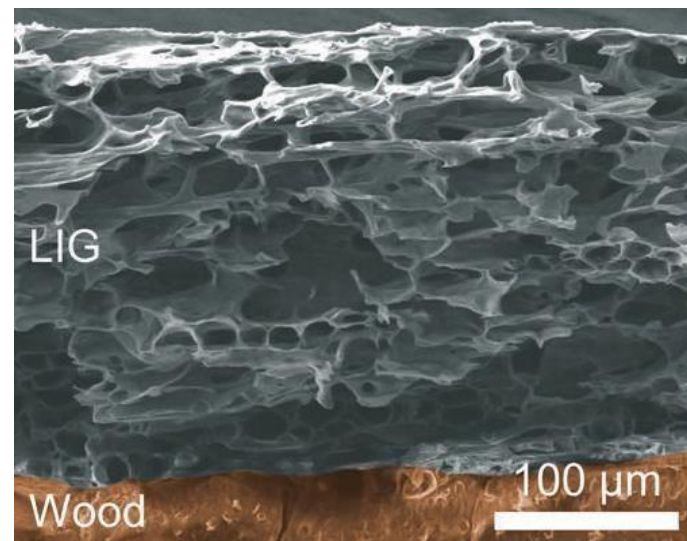
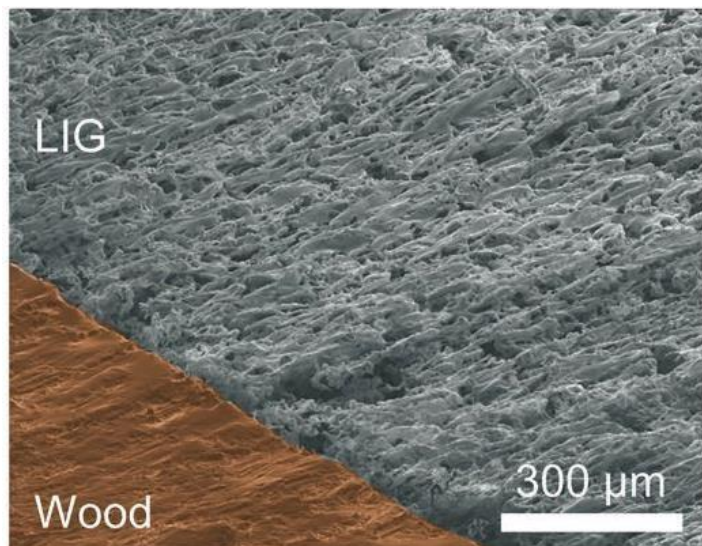


Γραφίτοποίηση με laser

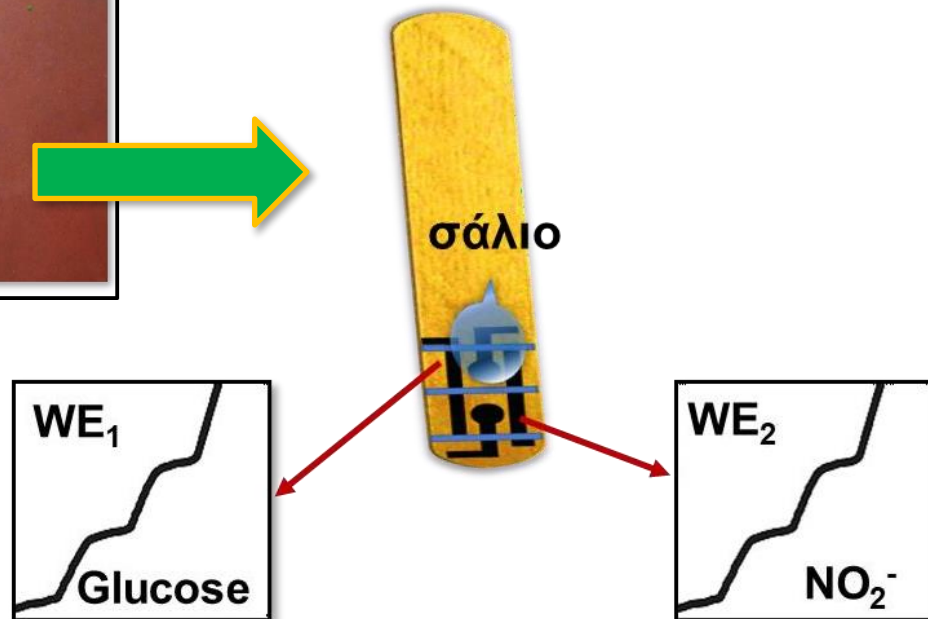
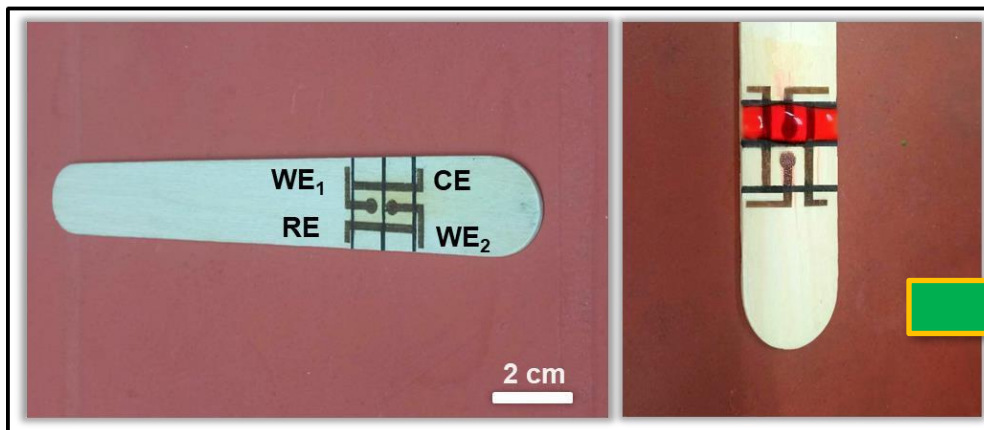
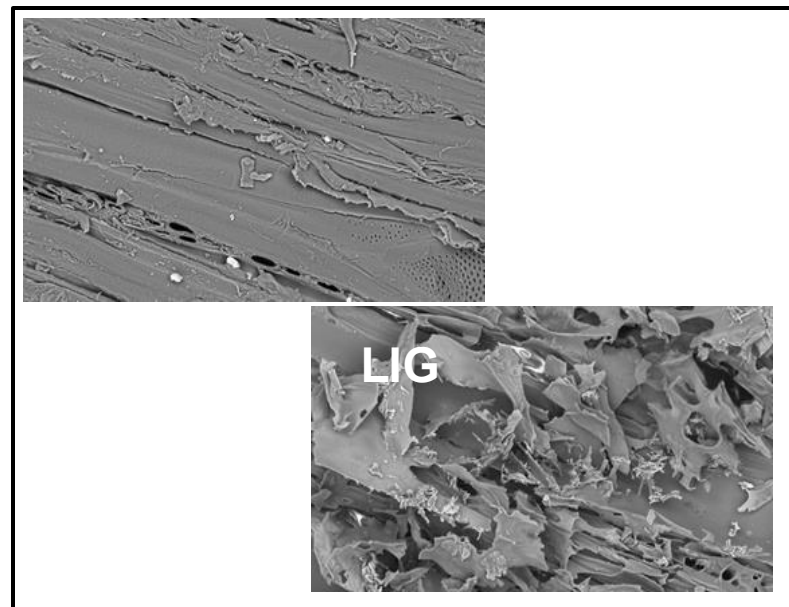
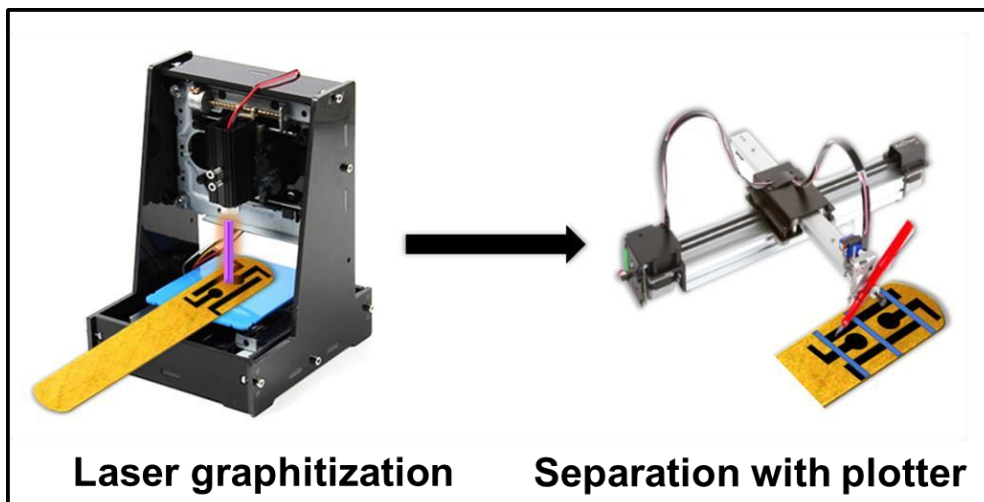
Υπόστρωμα από χαρτί, ξύλο, πολυιμίδιο ακτινοβολείται με laser (υψηλής ισχύος -CO₂ ή διοδικό) και απανθакώνεται «καίγεται,» οπότε μετατρέπεται σε γραφίτη (γραφένιο)

Όταν χρησιμοποιείται laser υψηλής ισχύος, πρέπει να χρησιμοποιούνται επιβραδυντικά κάυσεις (Βορικό οξύ), ή και αδρανείς ατμόσφαιρα (π.χ. Ar), για να μην προκληθεί φωτιά. Με χαμηλής ισχύος δεν χρειάζονται ειδικές συνθήκες.

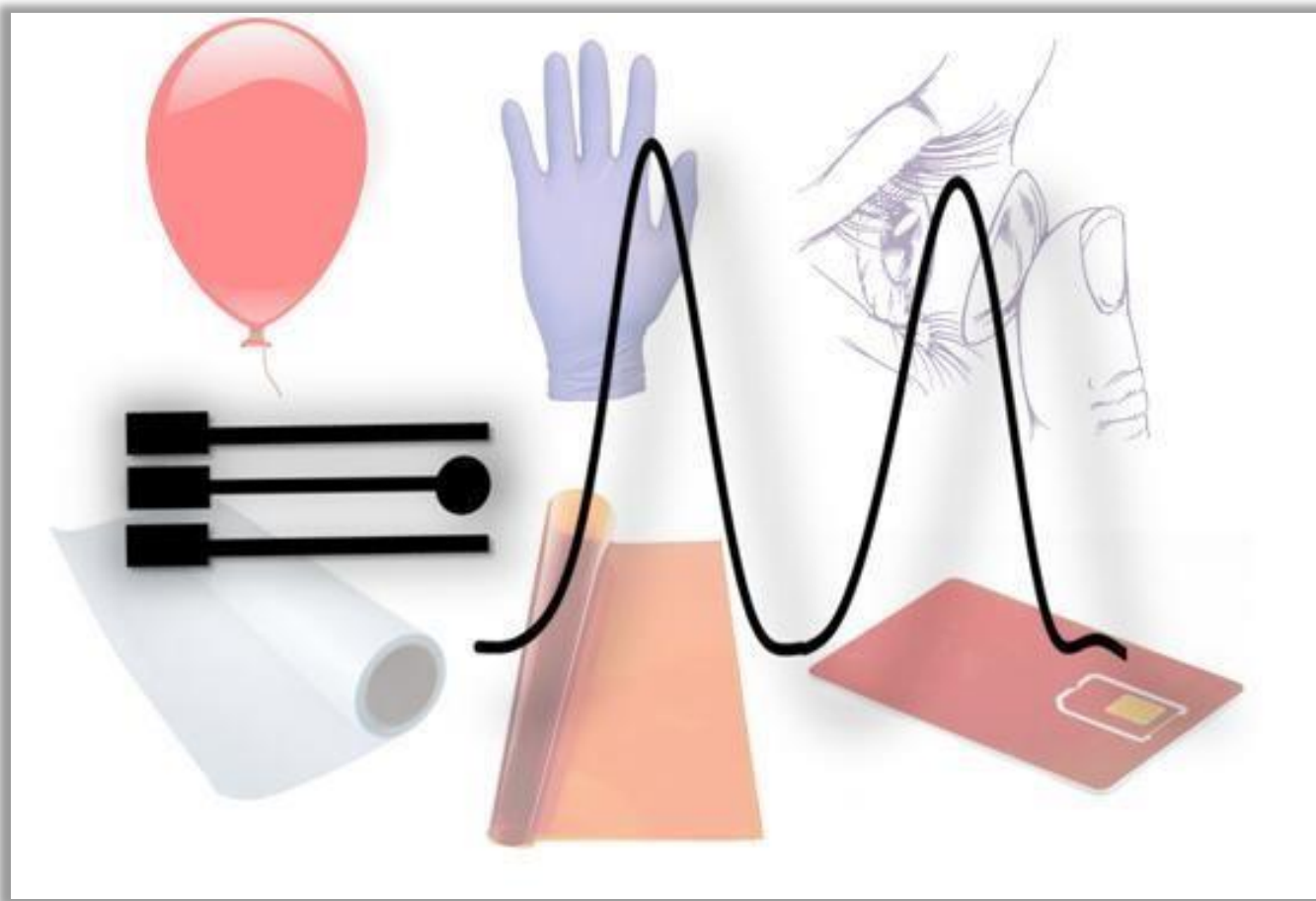




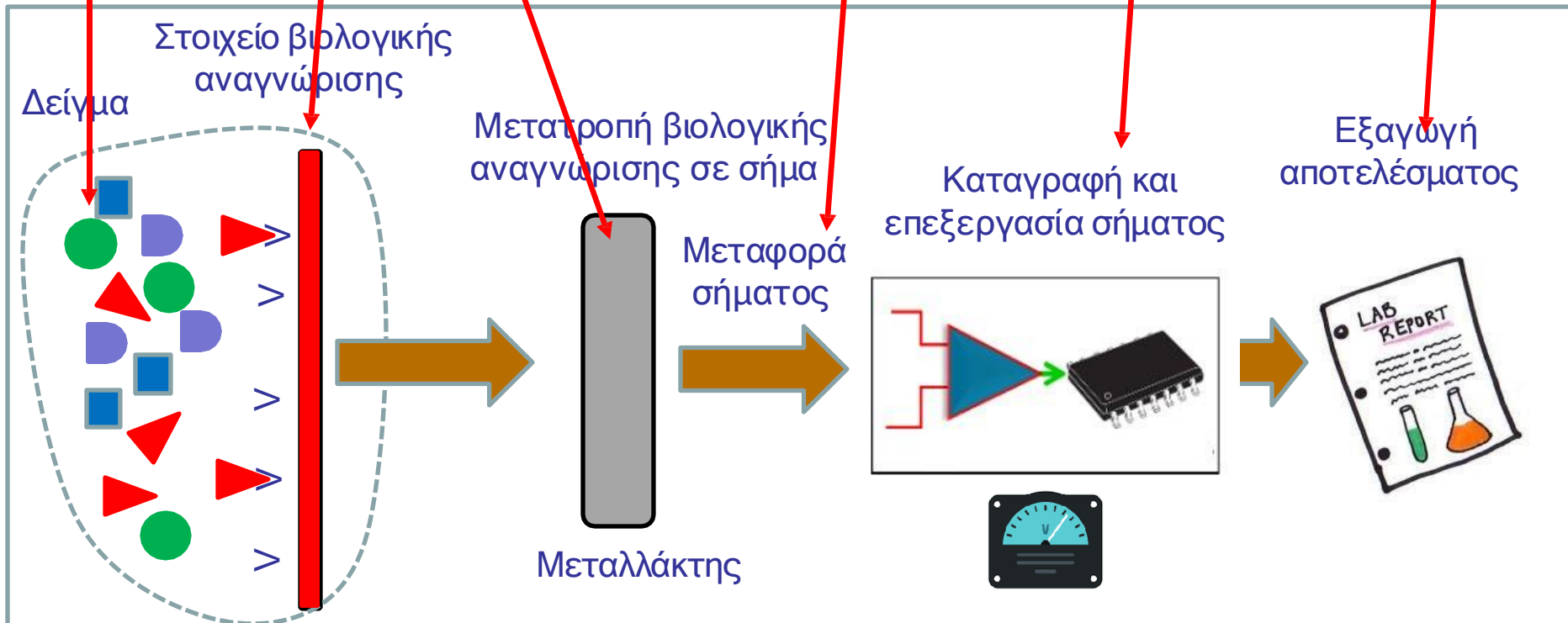
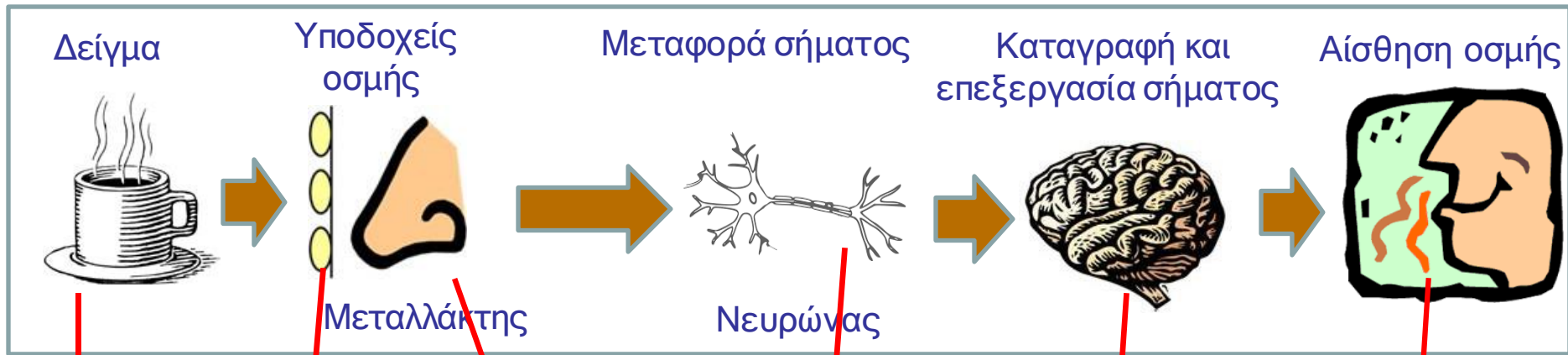
Γλωσσοπίεστρο για προσδιορισμό βιοδεικτών στο σάλιο



ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΙ ΒΙΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ



Αίσθηση όσφρησης



Ορισμός βιοαισθητήρα

-Βιοαισθητήρας είναι μια διάταξη που χρησιμοποιεί εκλεκτικές χημικές αντιδράσεις που βασίζονται στην χρήση ενζύμων, αντισωμάτων, ιστών ή κυττάρων για να ανιχνεύσουν χημικές ουσίες, συνήθως μέσω ηλεκτρικών, θερμικών ή οπτικών διεργασιών (IUPAC, 1992)

-Ως βιοαισθητήρας ορίζεται μια διατάξη που είναι ικανή να παρέχει εκλεκτικές ποιοτικές ή ημι-ποσοτικές αναλυτικές πληροφορίες χρησιμοποιώντας ένα βιολογικό στοιχείο αναγνώρισης (IUPAC, 2001)

- Βιοαισθητήρας είναι μια αναλυτική διάταξη
- Κάνει χρήση ενός βιολογικού στοιχείου αναγνώρισης
- Το βιολογικό στοιχείο αναγνώρισης αλληλεπιδρά εκλεκτικά με τον αναλύτη
- Συνέπεια της αλληλεπίδρασης είναι η μεταβολή κάποιας χημικής ή φυσικής παραμέτρου
- Η μεταβολή αυτή μετατρέπεται από ένα μεταλλάκτη σε μετρήσιμο σήμα
- Γίνεται συσχέτιση της τιμής του σήματος με την περιεκτικότητα του αναλύτη στο δείγμα

Η ανάγκη για την ανάπτυξη των βιοαισθητήρων

- Παραδοσιακά οι χημικές αναλύσεις πραγματοποιούνταν με
 - κατάλληλη δειγματοληψία
 - μεταφορά του δείγματος στο εργαστήριο
 - προκατεργασία του δείγματος
 - χημική Ανάλυση
 - έκδοση αποτελέσματος
- Αργή, επίπονη και ακριβή διαδικασία
- Ακριβός εξοπλισμός και εξειδικευμένο προσωπικό
- Τα τελευταία χρόνια υπάρχει τάση αντικατάστασης αυτού του μοντέλου με μετρήσεις στο πεδίο, στο σπίτι ή στο σημείο φροντίδας.



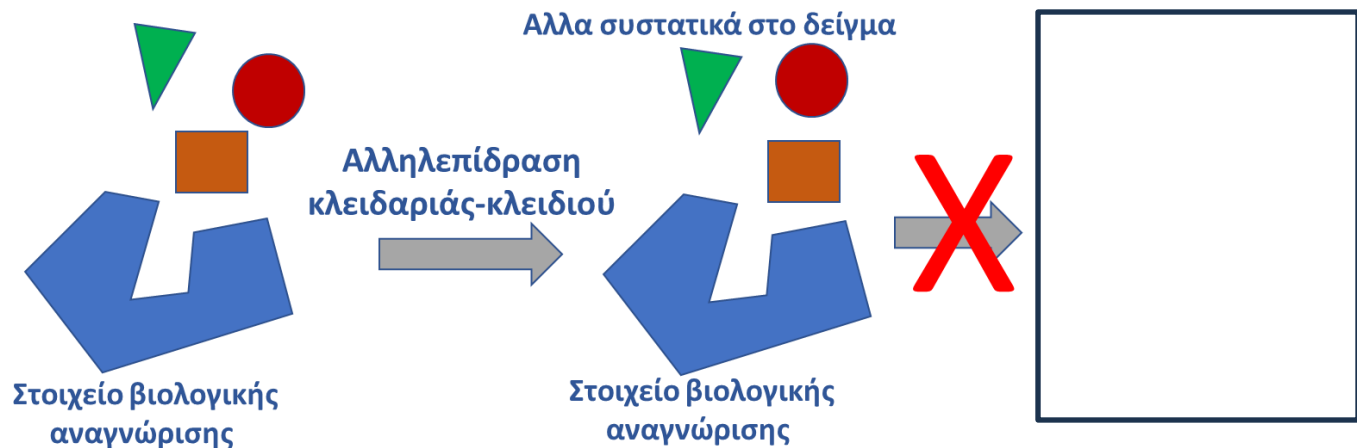
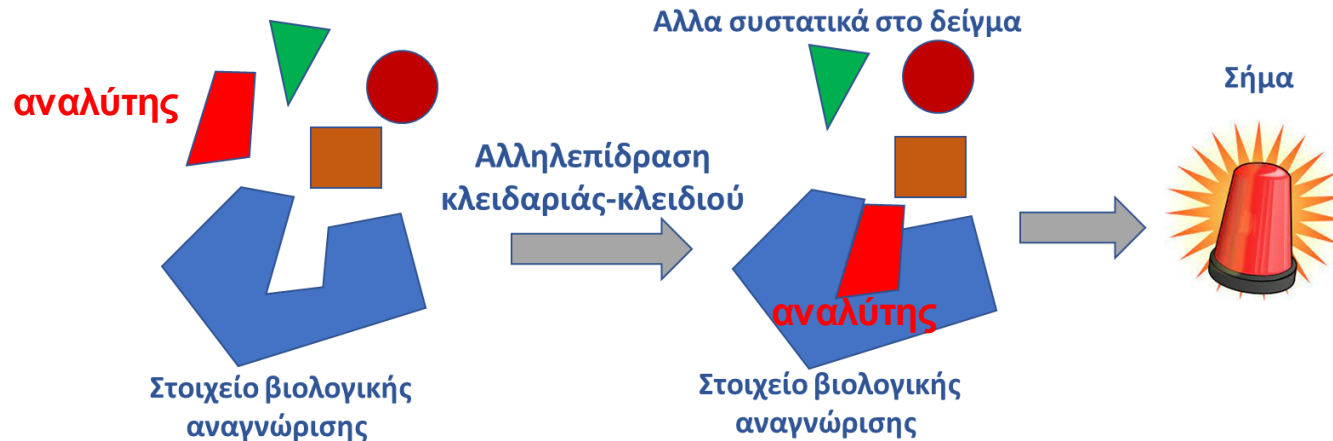
- Απαιτούνται μετρητικές διατάξεις
 - χαμηλού κόστους
 - μικρού μεγέθους
 - ικανοποιητική εκλεκτικότητα και ευαισθησία
 - χωρίς προκατεργασία
 - δυνατότητα μαζικής παραγωγής
 - άμεση έκδοση αποτελέσματος



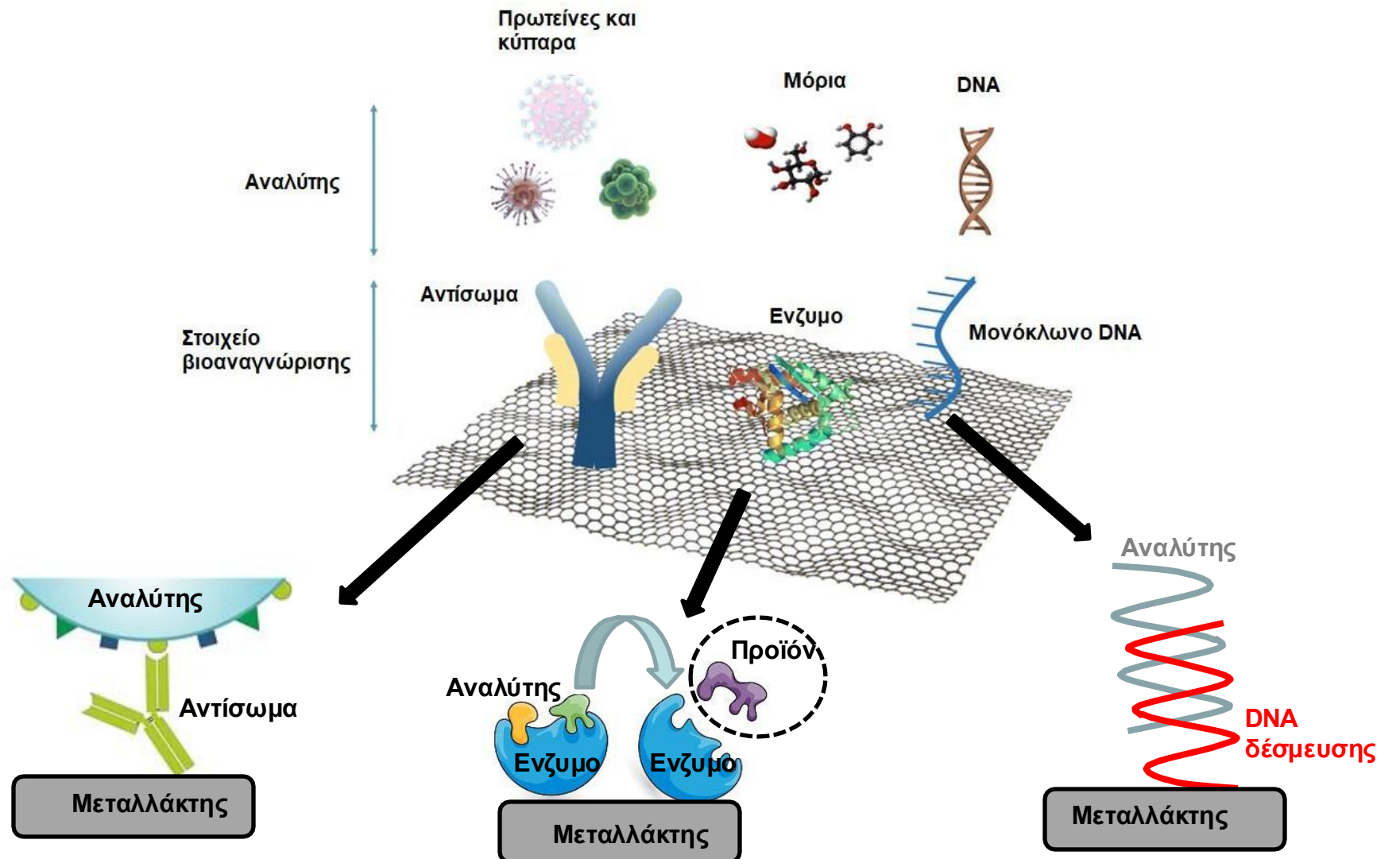
Βιοαισθητήρες

Αρχή λειτουργίας βιοαισθητήρων

Το παραγόμενο αναλυτικό **σήμα** είναι αποτέλεσμα **βιοαναγνώρισης**, δηλαδή εκλεκτικής αλληλεπίδρασης του στοιχείου βιολογικού αναγνώρισης (παράγοντας βιοαναγνώρισης) με την προσδιοριζόμενη ουσία.



Στοιχεία βιολογικής αναγνώρισης



Ανοσοαισθητήρες
Αντίσωμα: πρωτεΐνη που δεσμεύει αντιγόνο

Ενζυμικοί αισθητήρες
Ενζυμο: πρωτεΐνη που καταλύει χημική αντίδραση

Αισθητήρες DNA
DNA δέσμευσης: δημιουργεί διπλή έλικα με τον αναλύτη

Ιδιότητες ιδανικού βιοαισθητήρα

- Υψηλή ευαισθησία και αξιοπιστία
- Μεγάλη εκλεκτικότητα
- Καλή επαναληψιμότητα και ακρίβεια
- Ταχεία απόκριση
- Μεγάλη δυναμική περιοχή
- Μεγάλη διάρκεια ζωής και δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης
- Χαμηλό κόστος
- Ανεξαρτησία απόκρισης από φυσικές και χημικές μεταβολές

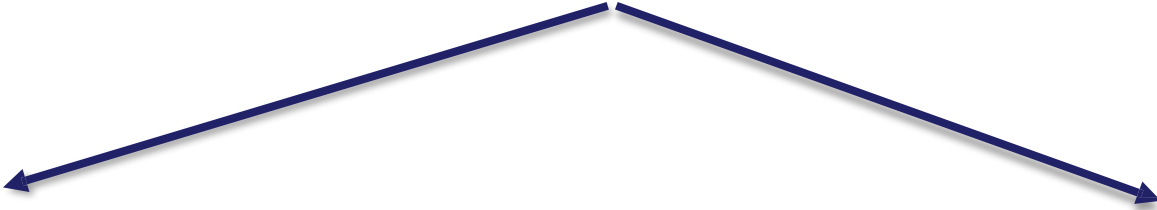
Χρήση βιοαισθητήρων

- Κλινική διάγνωση και βιοιατρική
- Ποιοτικό έλεγχο και φαρμακευτική ανάλυση
- Ποιοτικό έλεγχο τροφίμων
- Έλεγχο βιομηχανικών αποβλήτων
- Έλεγχο ρύπανσης περιβάλλοντος
- Ανίχνευση ουσιών χημικού/βιολογικού πολέμου.



Τύποι βιοαισθητήρων

Διάκριση



```
graph TD; A[Διάκριση] --> B[Παράγοντας βιοαναγνώρισης]; A --> C[Μεταλλάκτης];
```

Παράγοντας βιοαναγνώρισης

- Ενζυμικοί
- Ανοσοχημικοί
- Κυττάρων, ιστών, μικροοργανισμών

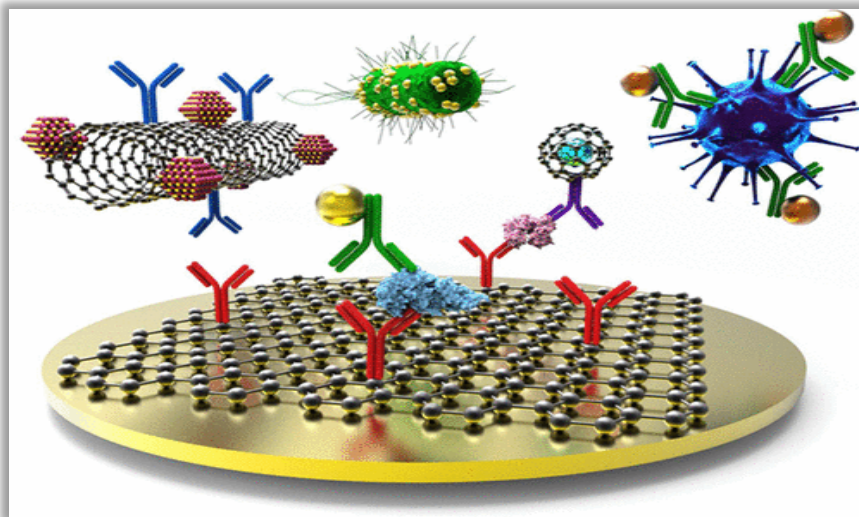
Μεταλλάκτης

Συνηθέστεροι

- Ηλεκτροχημικοί
- Ακουστικοί
- Οπτικοί

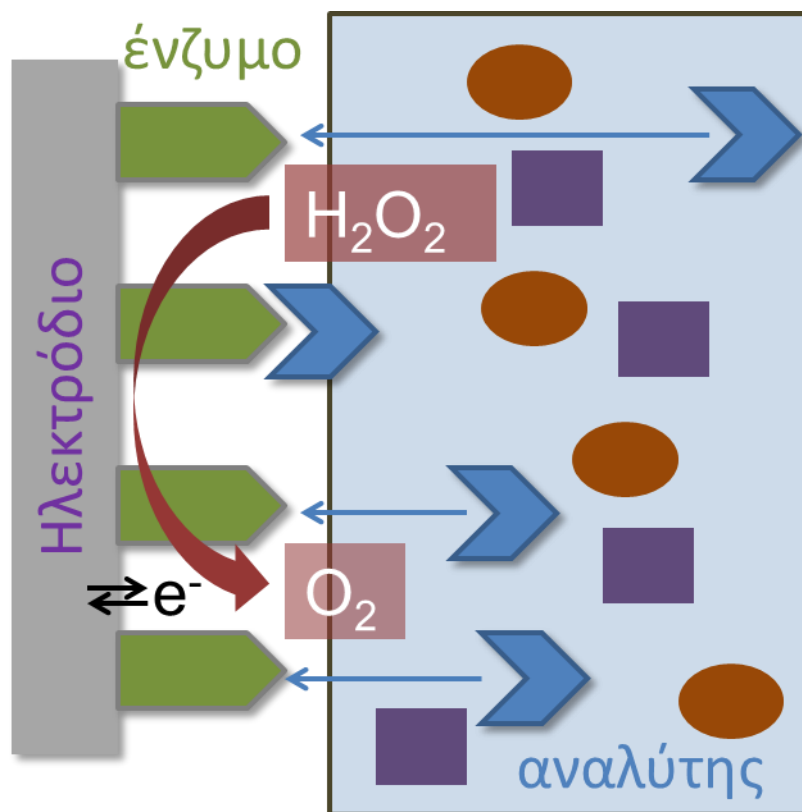
Ηλεκτροχημικοί βιοαισθητήρες

- Η λειτουργία βασίζεται στην μέτρηση ενός ηλεκτρικού μεγέθους (δυναμικό, ρεύμα, φορτίο)
- Τυπικά, το βιοστοιχείο είναι ένα ένζυμο ή ένα αντίσωμα και ο μεταλλάκτης είναι ένα ηλεκτρόδιο ή μία ηλεκτροχημική διάταξη.
- Είναι οι πιο κοινοί βιοαισθητήρες, ιδίως όταν το βιοστοιχείο είναι ένζυμο.
- Ο διασημότερος είναι ο βιοαισθητήρας γλυκόζης. Με μικρό τσίμπημα στο δάχτυλο προσδιορίζεται με ακρίβεια η ποσότητα της γλυκόζης στο αίμα.



Ενζυμικοί βιοαισθητήρες

- Η λειτουργία τους βασίζεται στην ηλεκτρική σύνδεση του στοιχείου βιοαναγνώρισης με τον αισθητήρα
- Η στιβάδας βιοαναγνώρισης τοποθετείται κοντά ή επάνω στο ηλεκτρόδιο εργασίας.



Ιδιότητες Ενζύμων

- Δρουν αποτελεσματικά σε πολύ μικρές ποσότητες
- Παραμένουν αναλλοίωτα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης
- Σε μικρές (έναντι υποστρώματος) ποσότητες δεν επηρεάζουν τη θέση της χημικής ισορροπίας, αλλά αυξάνουν την ταχύτητά της μέχρι επίτευξης της κατάστασης ισορροπίας
- Παρουσιάζουν όλες τις χαρακτηριστικές ιδιότητες των πρωτεϊνών
- Η καταλυτική τους ικανότητα οφείλεται στην ειδική στερεοχημική τους δομή

Οι ενζυματικές μέθοδοι ανάλυσης:

- Επιτρέπουν τον εξειδικευμένο (εκλεκτικό) προσδιορισμό
- Δεν είναι απαραίτητη η χρήση μεθόδων διαχωρισμού (χρονοβόρες και συνοδεύονται από μεγάλη απώλεια δείγματος)
- Καθιερώθηκαν ως μεθοδολογία σε προσδιορισμούς σε όργανα ζωικών και φυτικών οργανισμών, βιολογικά υγρά, θρεπτικά υλικά, τρόφιμα, φάρμακα

Ενζυμικοί βιοαισθητήρες

Χαρακτηριστικά που συνεπάγεται η ακινητοποίηση ενός ενζύμου:

1. Διατήρηση του ακινητοποιημένου ενζύμου για εβδομάδες ή μήνες αλλά με μειούμενη ενεργότητα (λόγω καταστροφής)
2. Δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης
3. Μεγάλη ευελιξία στη μορφή ακινητοποίησης.
4. Μείωση κόστους

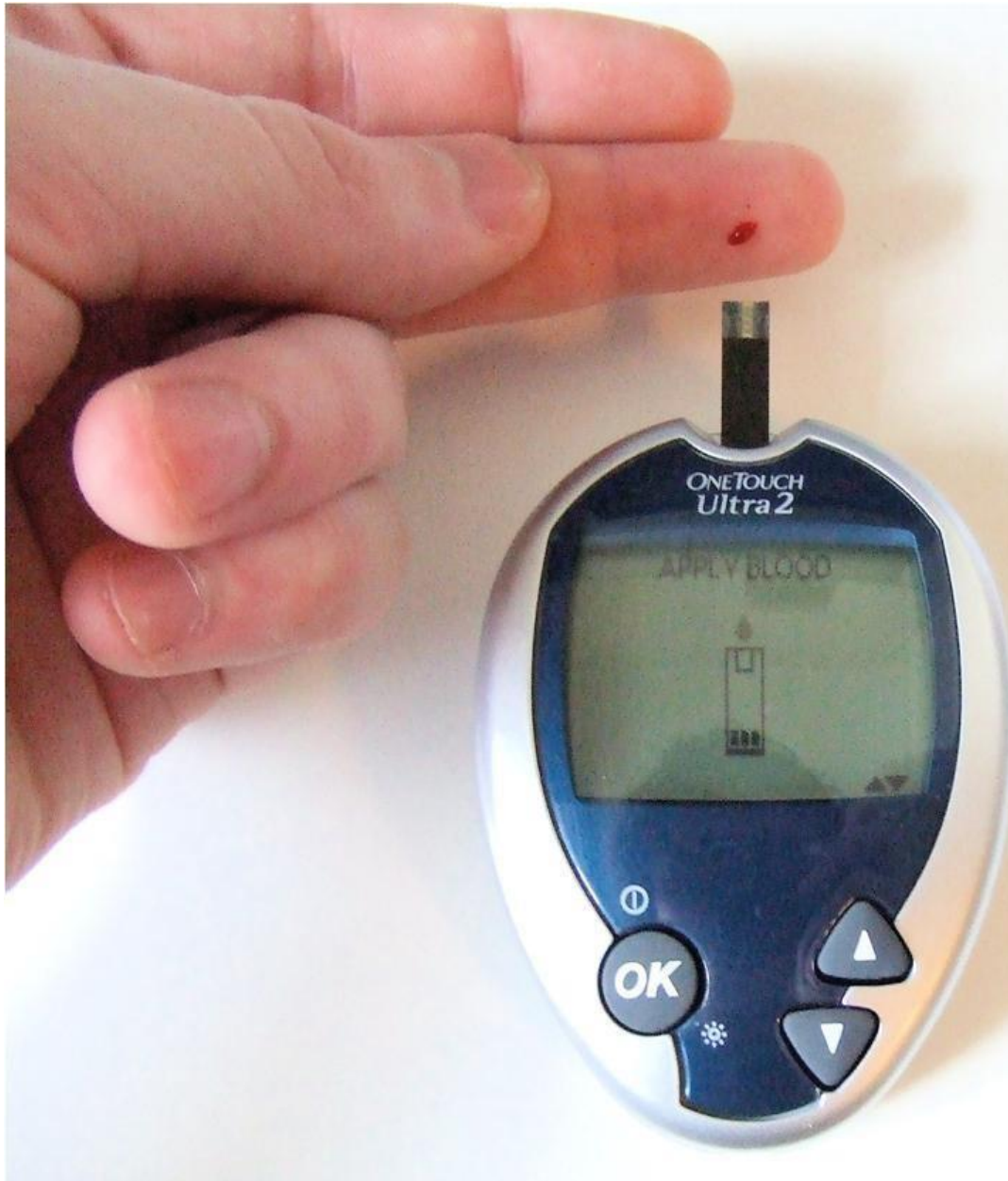
Η ακινητοποίηση της στιβάδας βιοαναγνώρισης στο μεταλλάκτη επιτυγχάνεται με:

1. Εγκλεισμό (ακινητοποίηση σε πηκτή ή αδρανή μεμβράνη)
2. Προσρόφηση (φυσικού χαρακτήρα π.χ. με δεσμούς van der Waals)
3. Χημικό δεσμό

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΕΝΖΥΜΩΝ

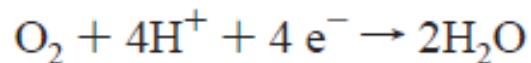
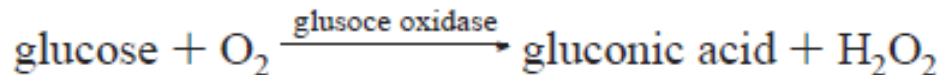
- Θερμοκρασία
- pH
- Παρουσία άλλων ηλεκτρολυτών
- Αναστολείς, επιβραδυντές (inhibitors), π.χ. άλατα βαρέων μετάλλων

Βιοαισθητήρας ενζύμου γλυκόζης

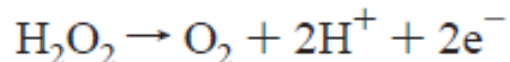


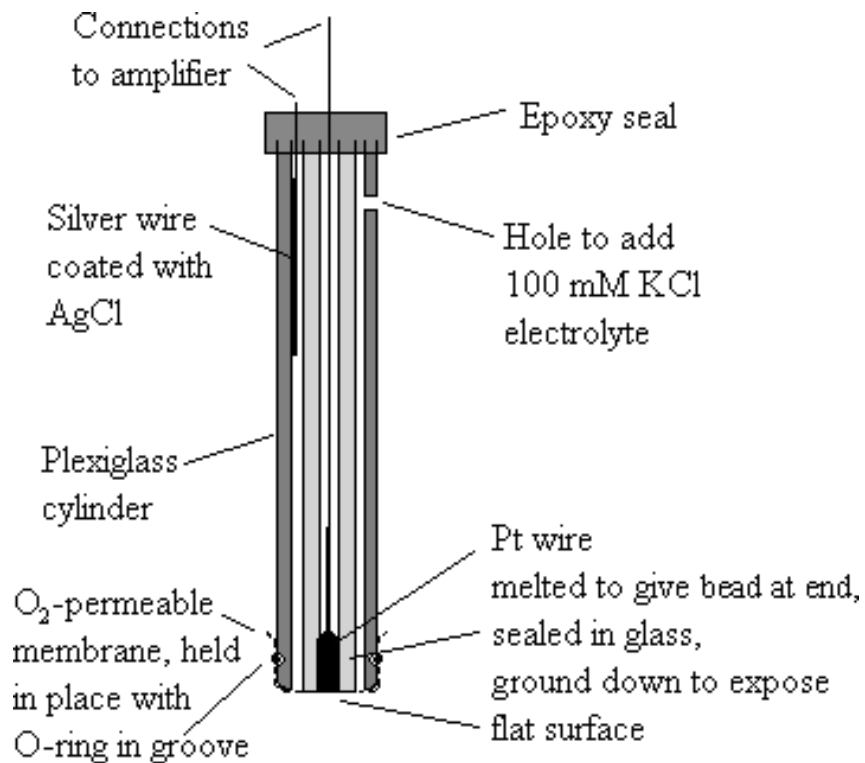
Βιοαισθητήρας γλυκόζης -Ιστορικά στοιχεία

Η ιστορία των ενζυμικών ηλεκτροδίων γλυκόζης ξεκινά το 1962 με την ανάπτυξη της πρώτης συσκευής από τους Clark και Lyons στο παιδιατρικό νοσοκομείο Cincinnati. Η συσκευή στηριζόταν στην ακινητοποίηση οξειδάση της γλυκόζης (GOx) στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου οξυγόνου και η μέτρηση βασιζόταν στη μέτρηση του οξυγόνου που καταναλωνόταν από την ενζυμική αντίδραση. Ένα αρνητικό δυναμικό εφαρμοζόταν στην κάθοδο λευκοχρύσου για τον αναγωγικό προσδιορισμό του καταναλωμένου οξυγόνου.

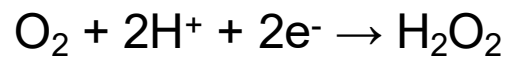


Το 1973 οι Guilbault και Lubrano περιέγραψαν ενζυμικό ηλεκτρόδιο γλυκόζης μετρώντας αμπερομετρικά το παραγόμενο H_2O_2

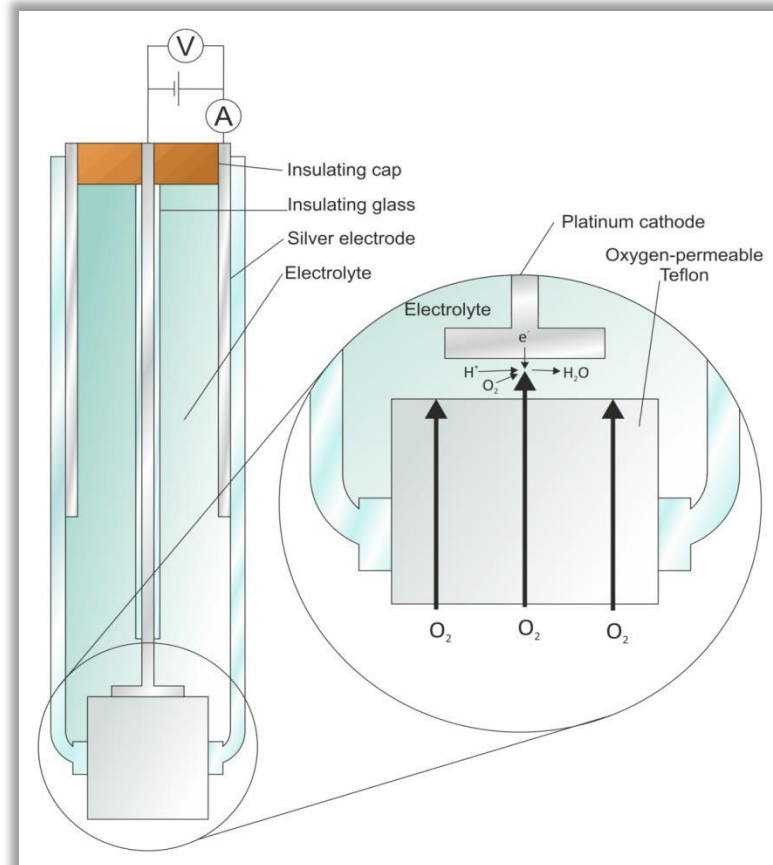
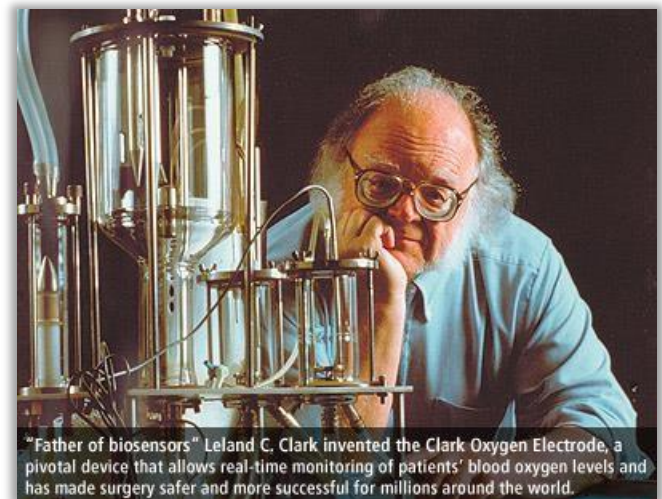




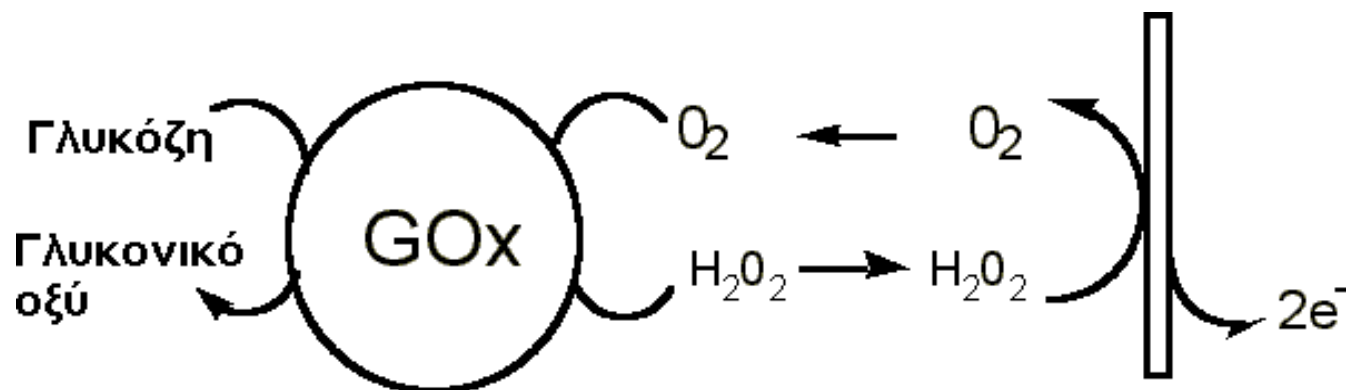
Καθοδική αντίδραση:



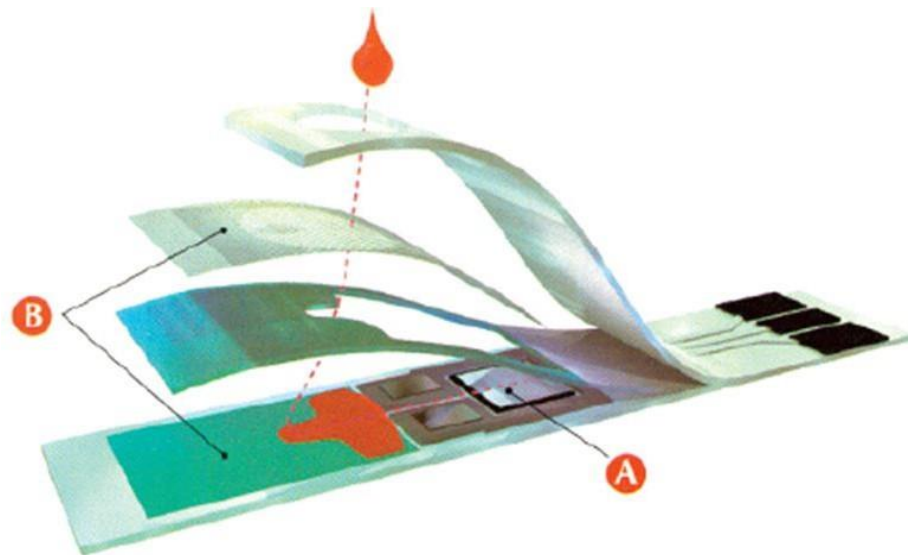
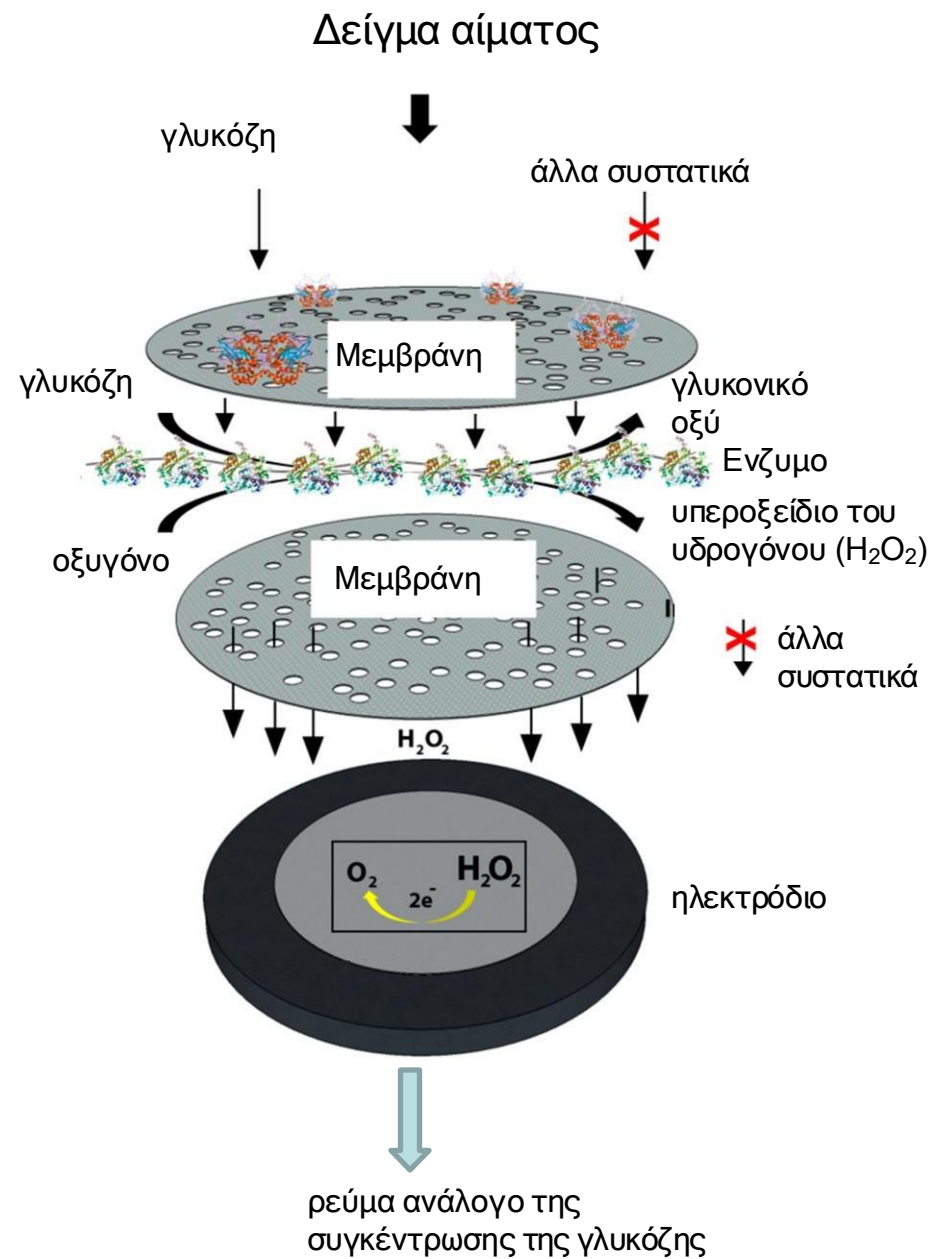
Ανοδική αντίδραση:



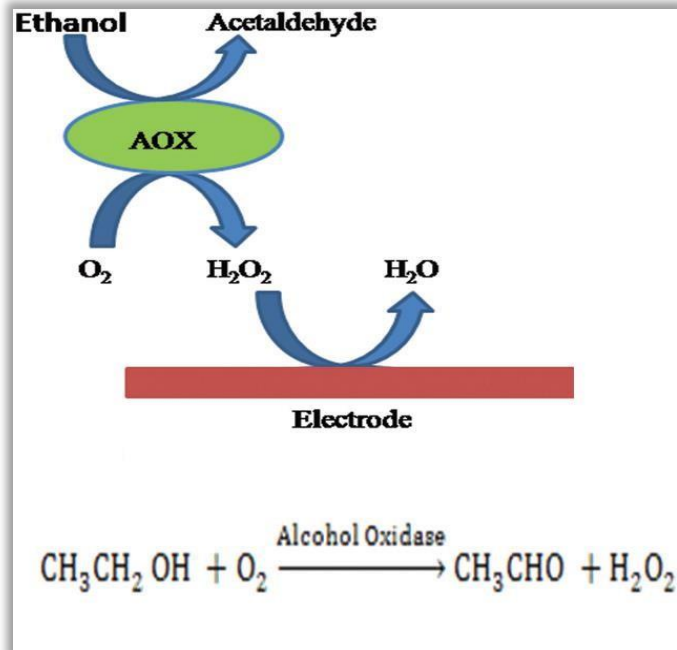
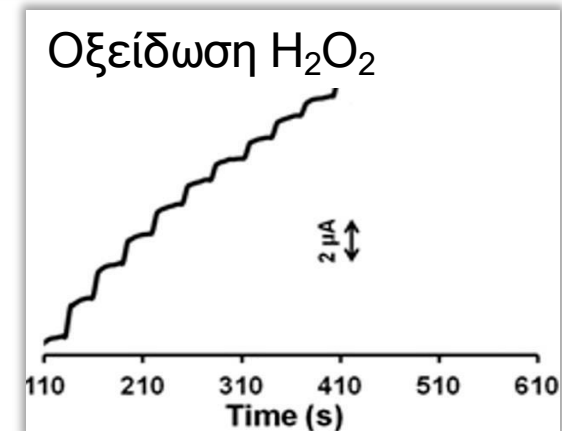
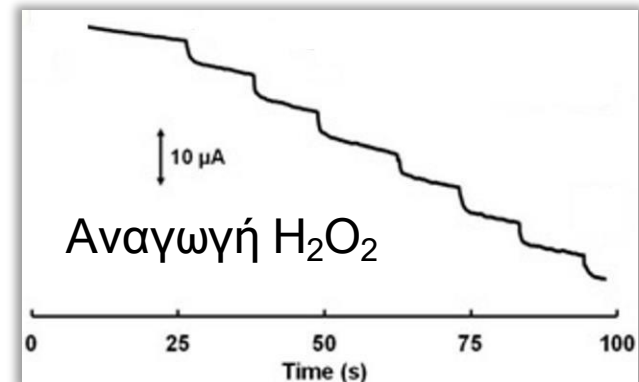
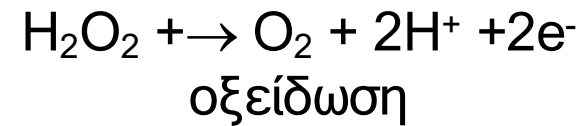
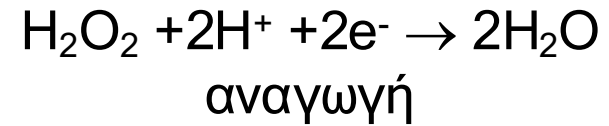
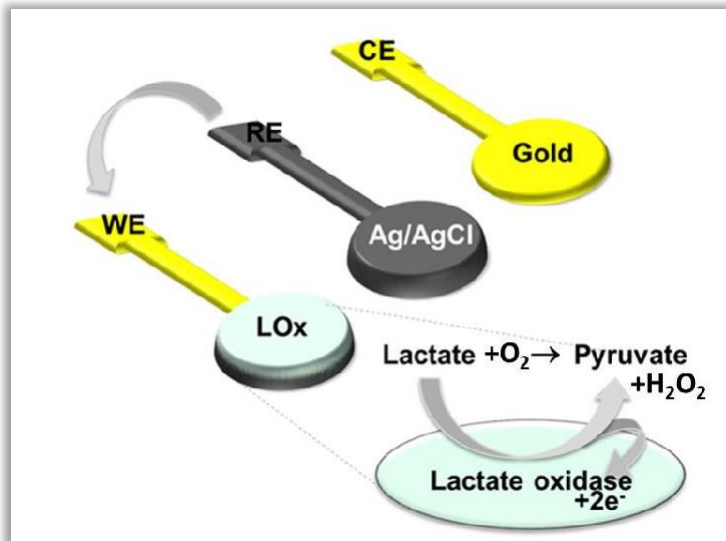
Βιοαισθητήρας ενζύμου γλυκόζης

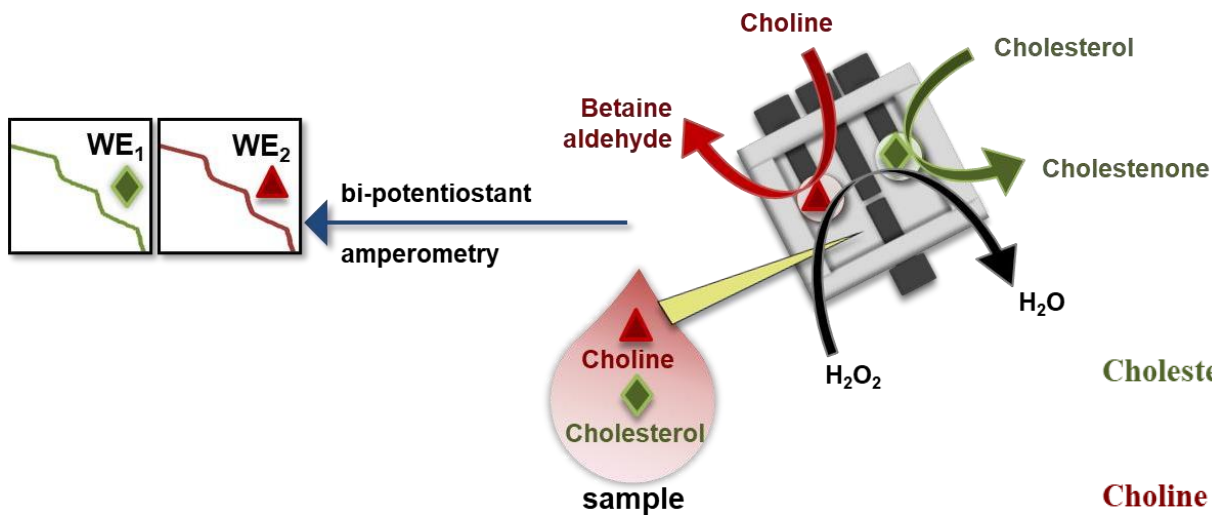
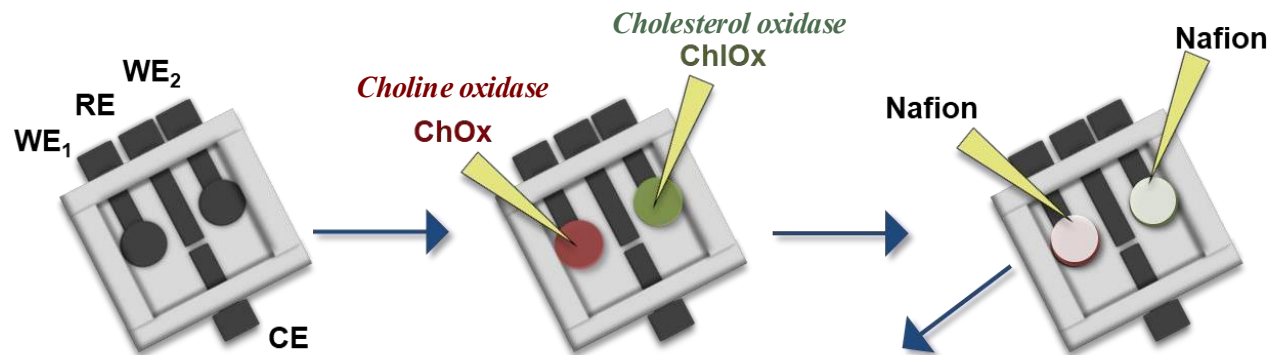
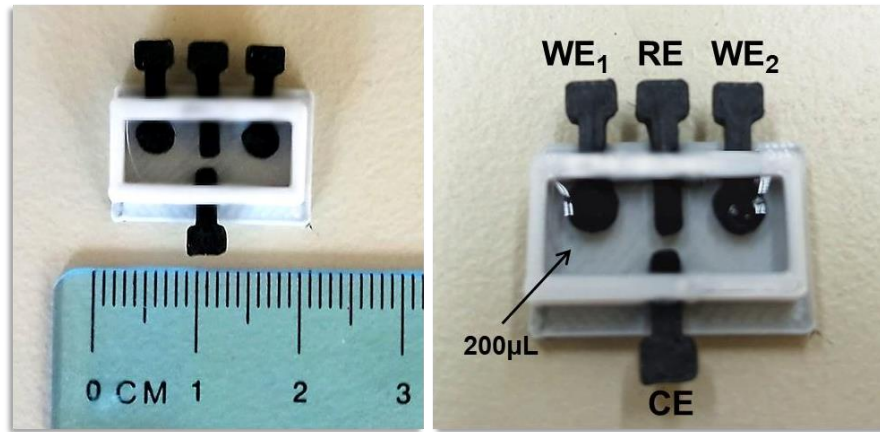


Βιοαισθητήρας γλυκόζης

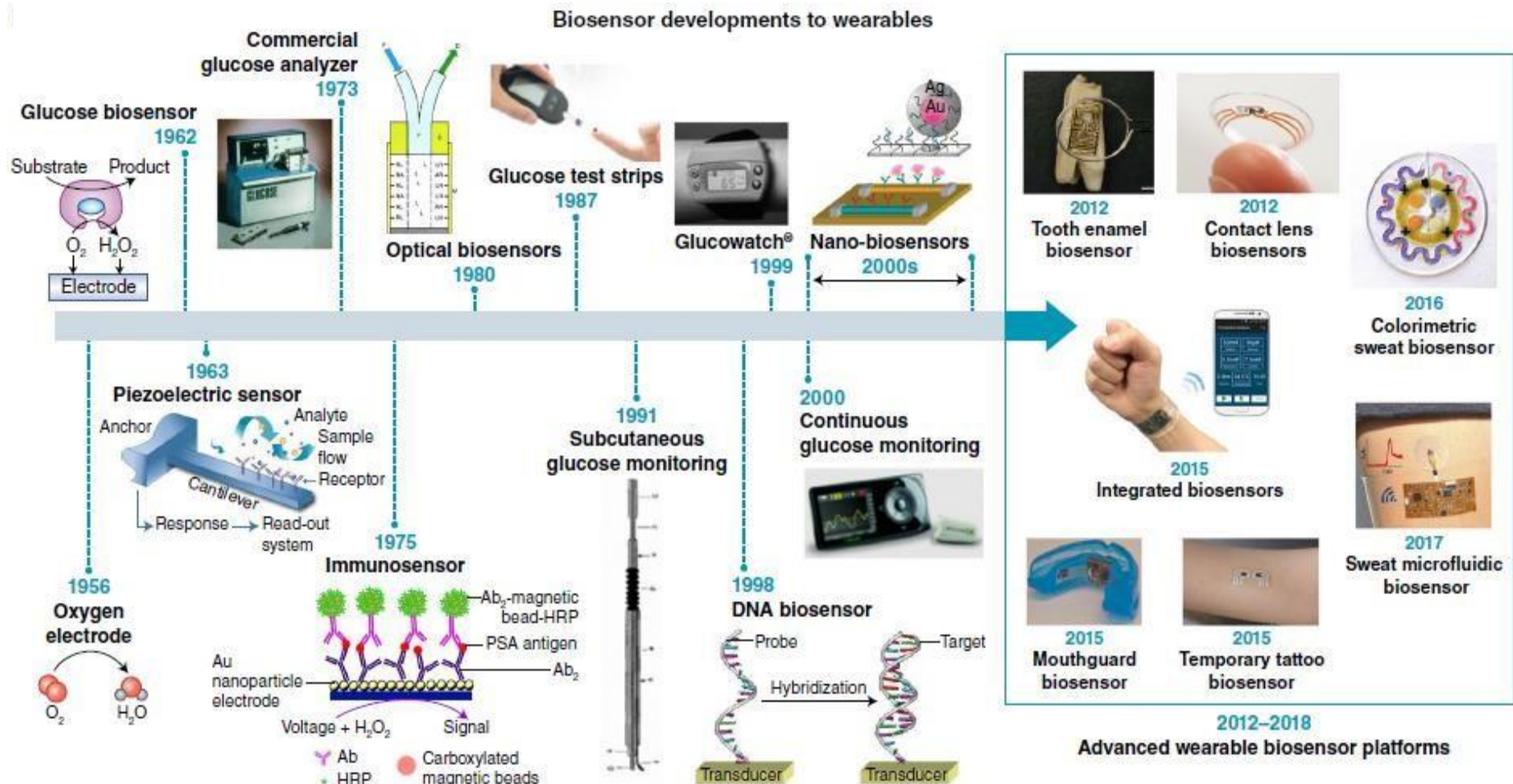


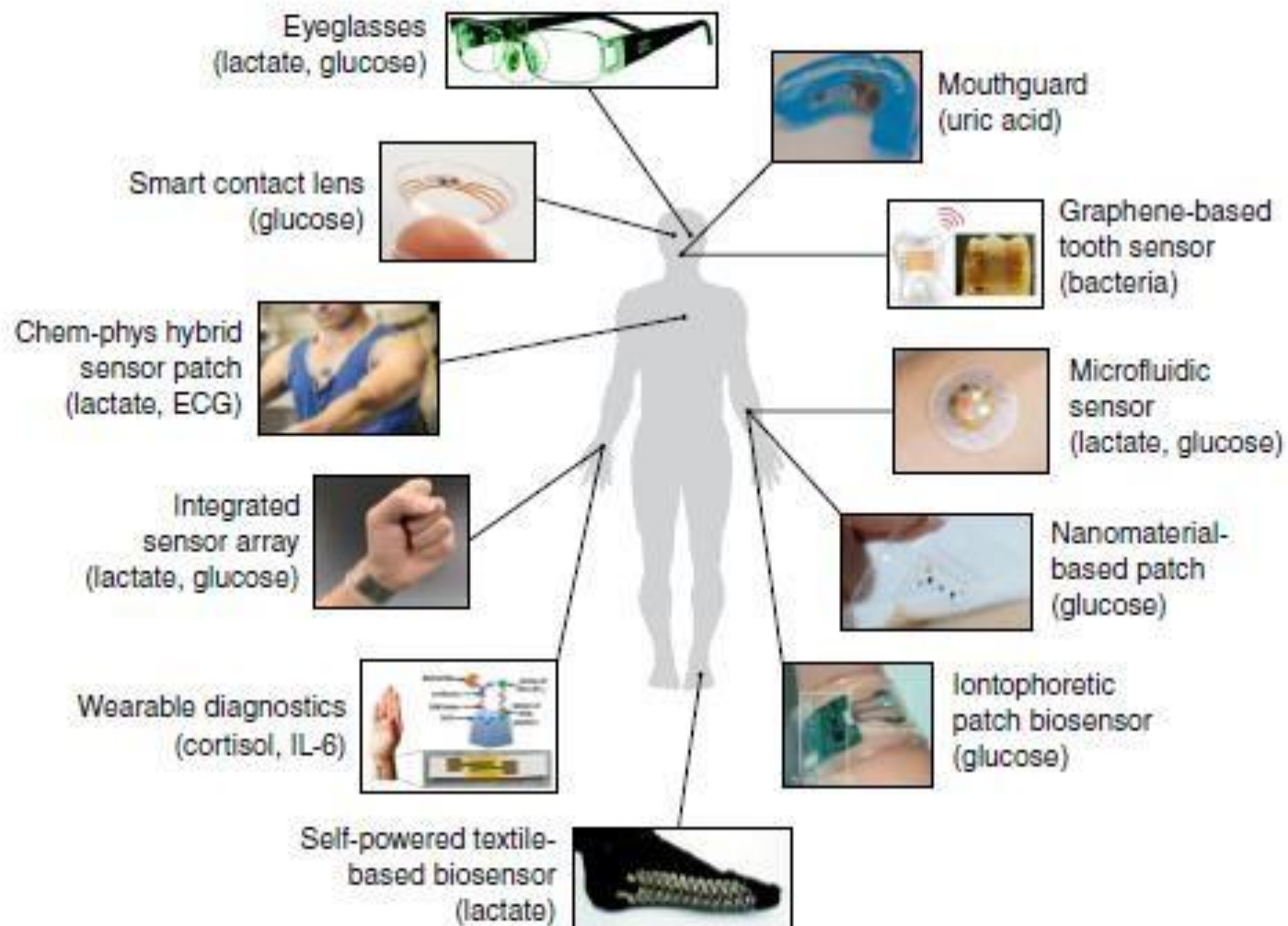
Βιοαισθητήρες ενζύμων (παραγωγή H_2O_2)

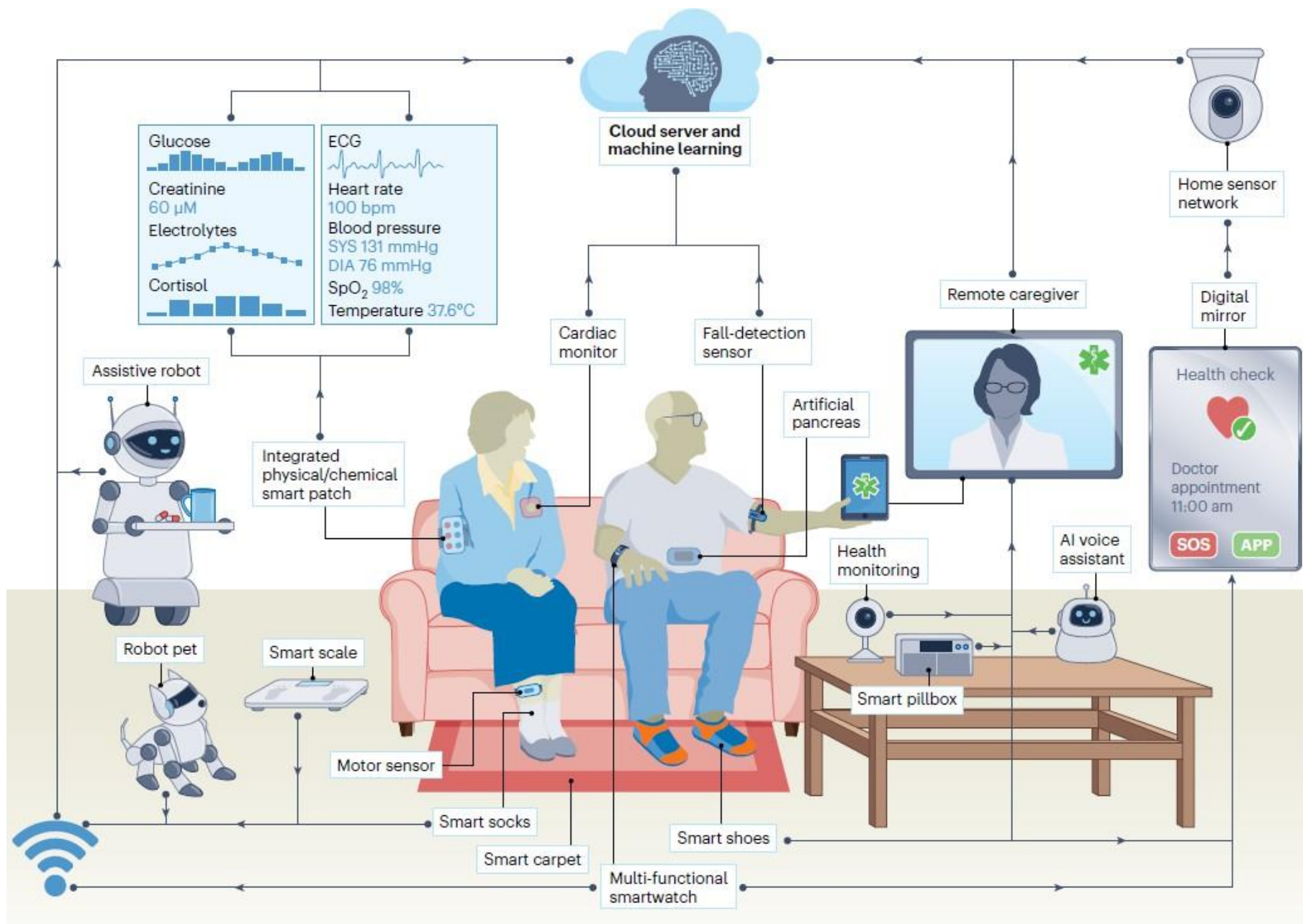


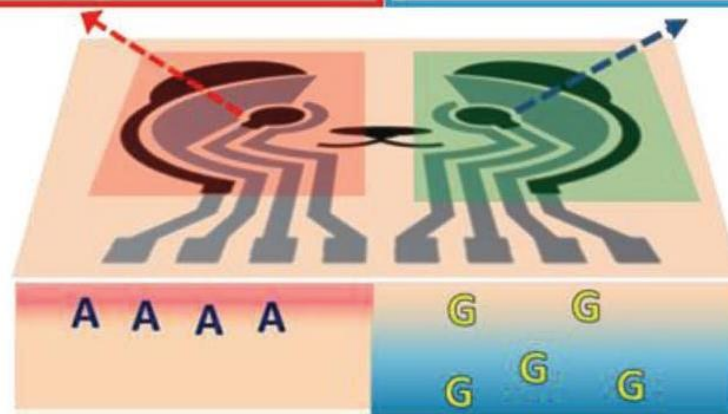
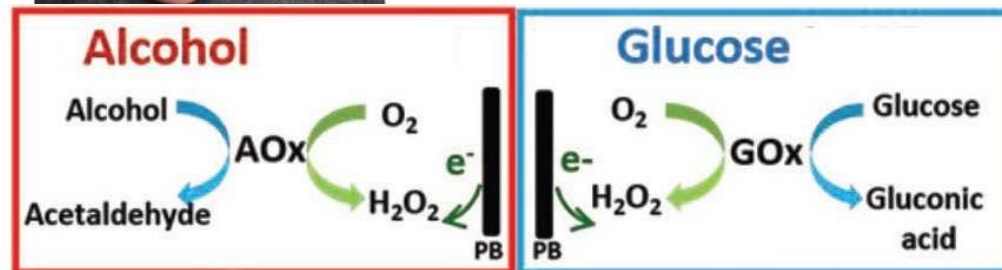


Φορητοί βιοαισθητήρες

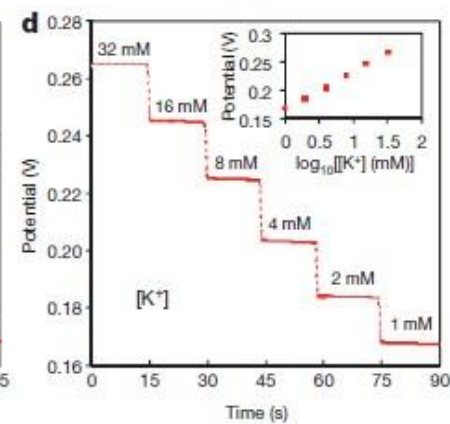
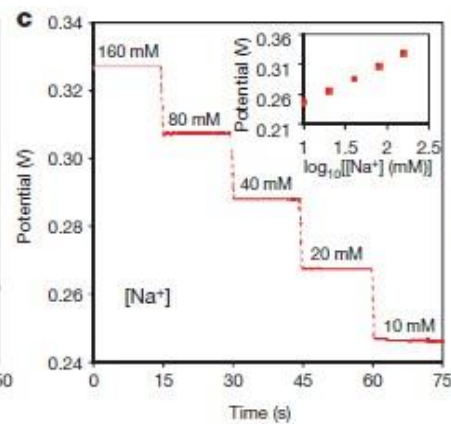
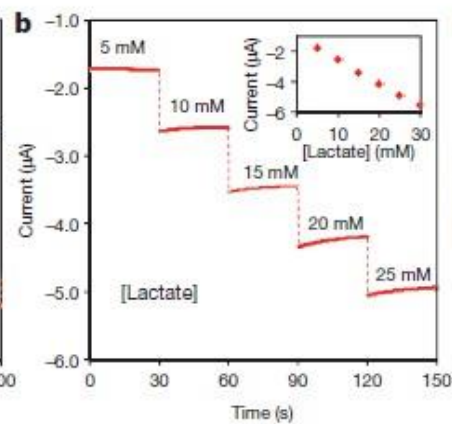
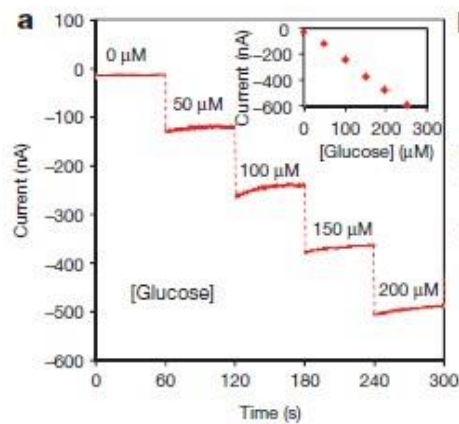
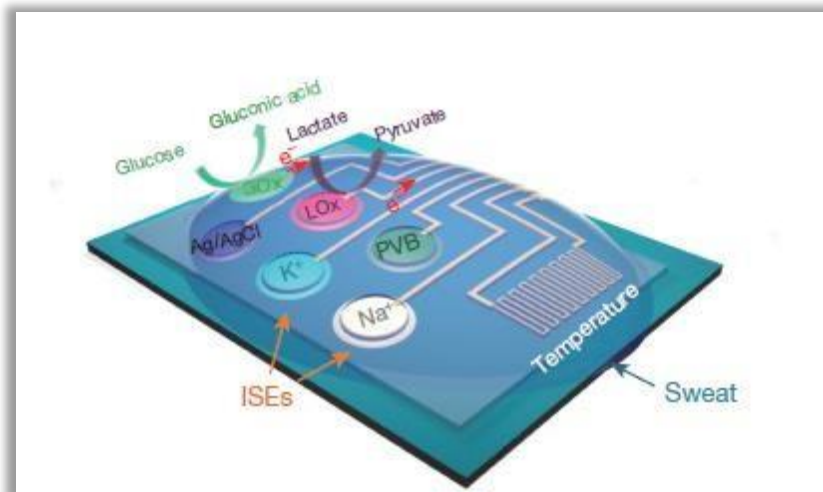
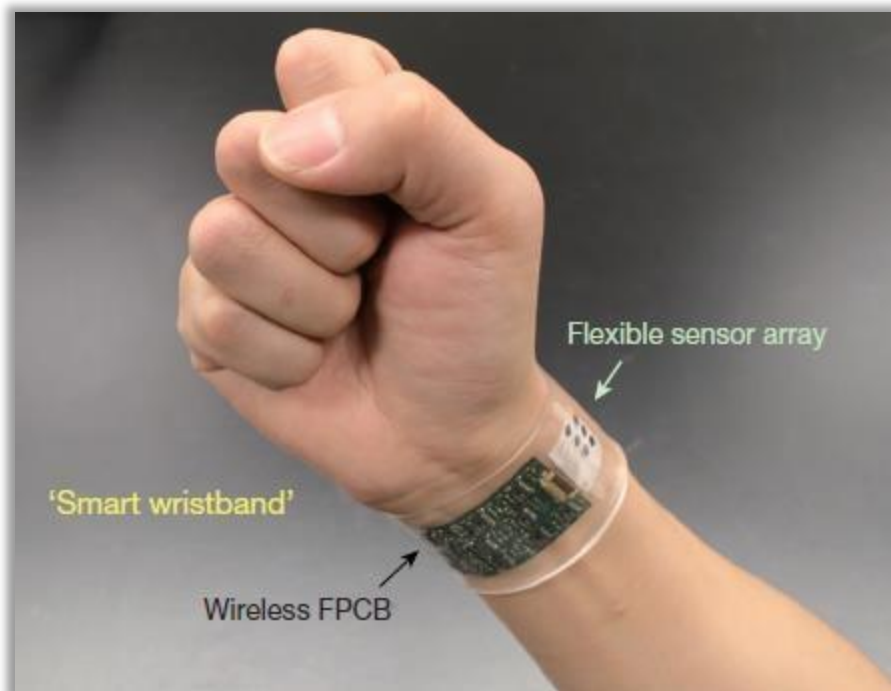




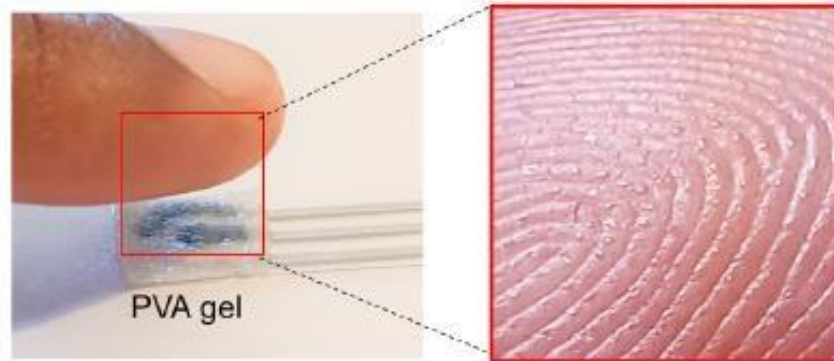
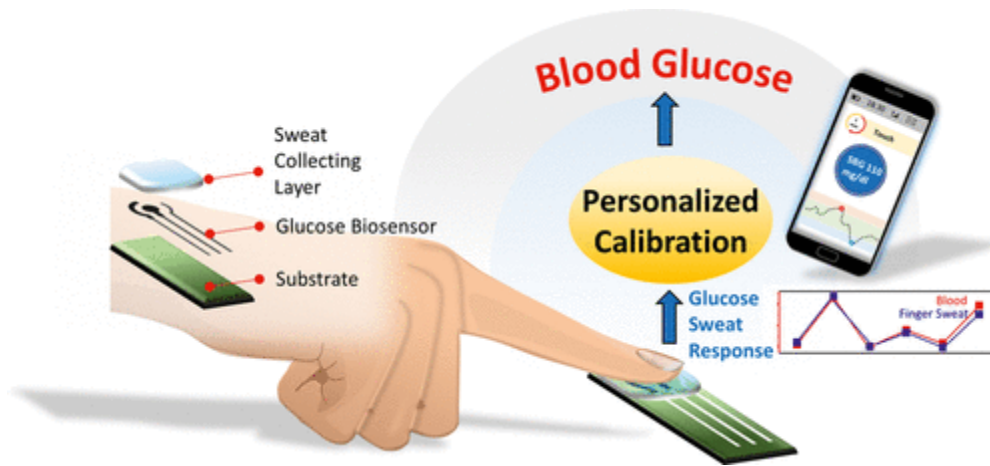




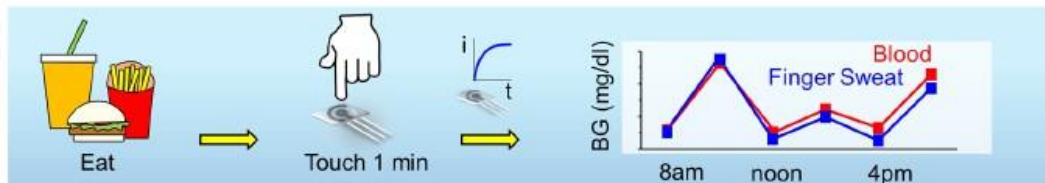
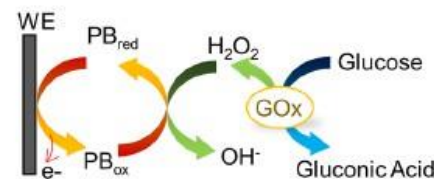
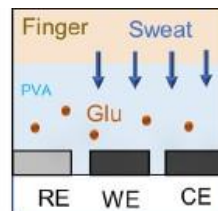
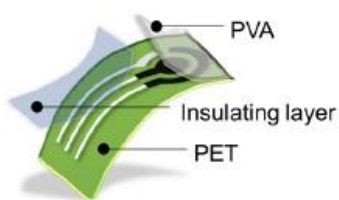
A Alcohol
 G Glucose



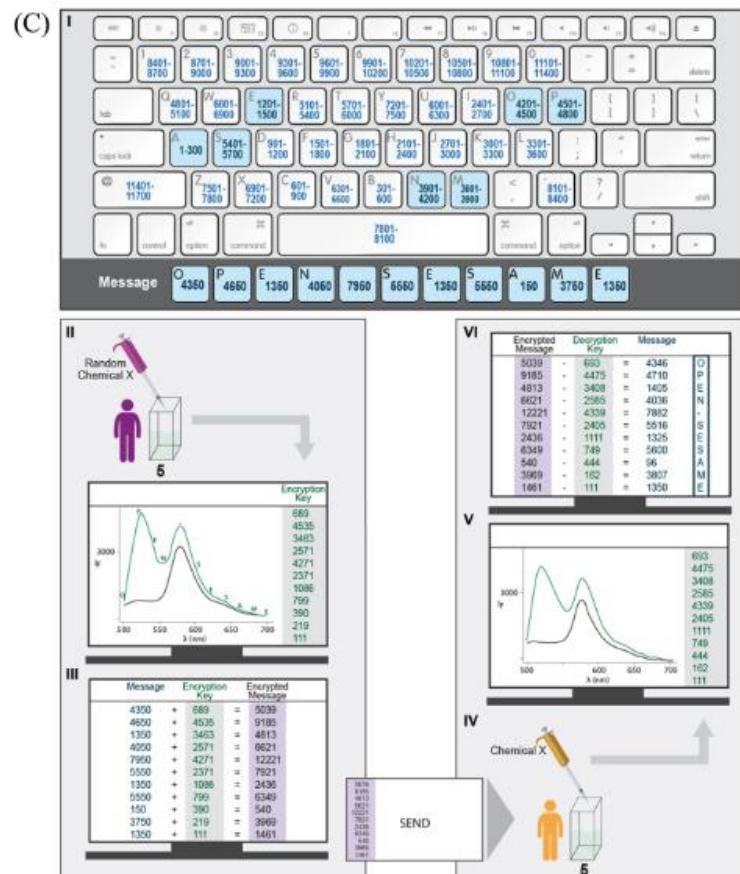
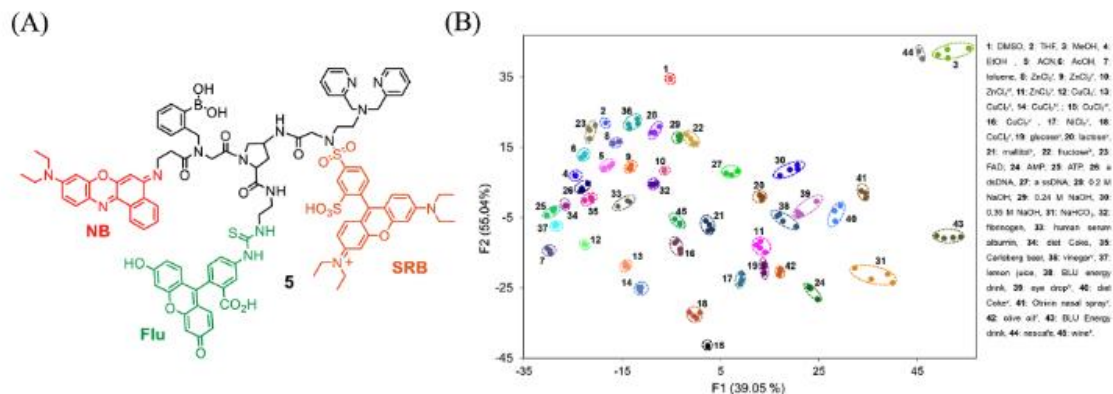
Βιοαισθητήρας αφής γλυκόζης



Η συλλογή ιδρώτα βασίζεται στο άγγιγμα της επιφάνειας μεμβράνης πολυβινυλικής αλκόολης που είναι ικανή να απορροφήσει σταγονίδια ιδρώτα από το δαχτύλο

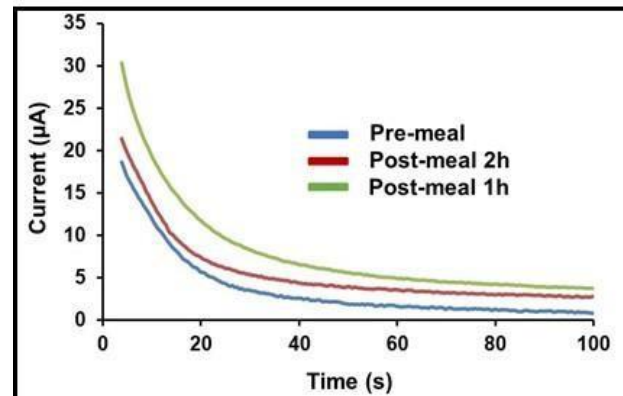
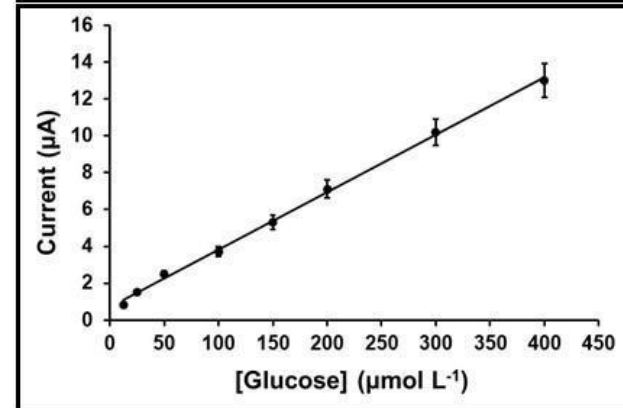
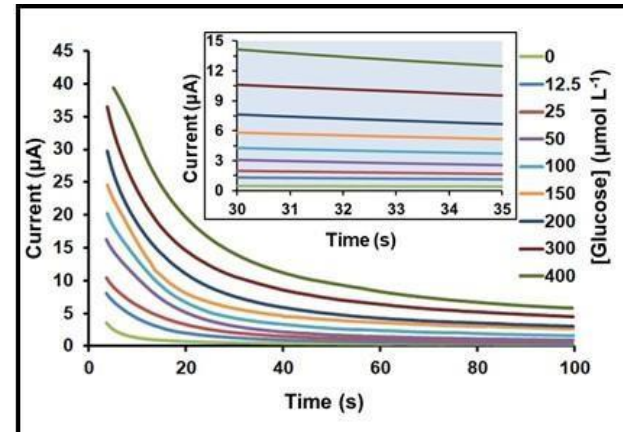
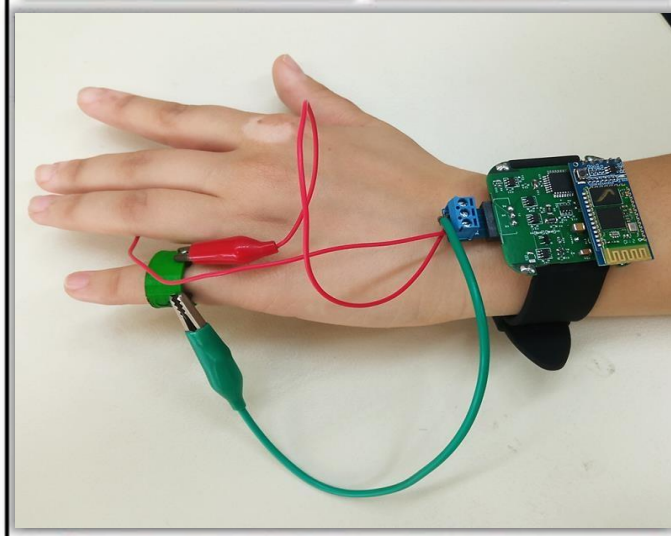
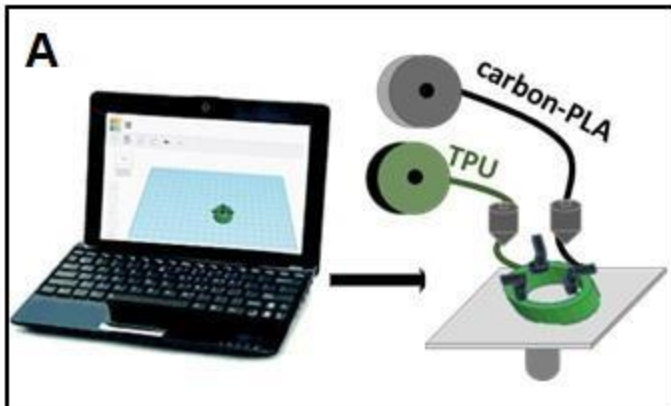


Μόρια που δημιουργούν αποτυπώματα

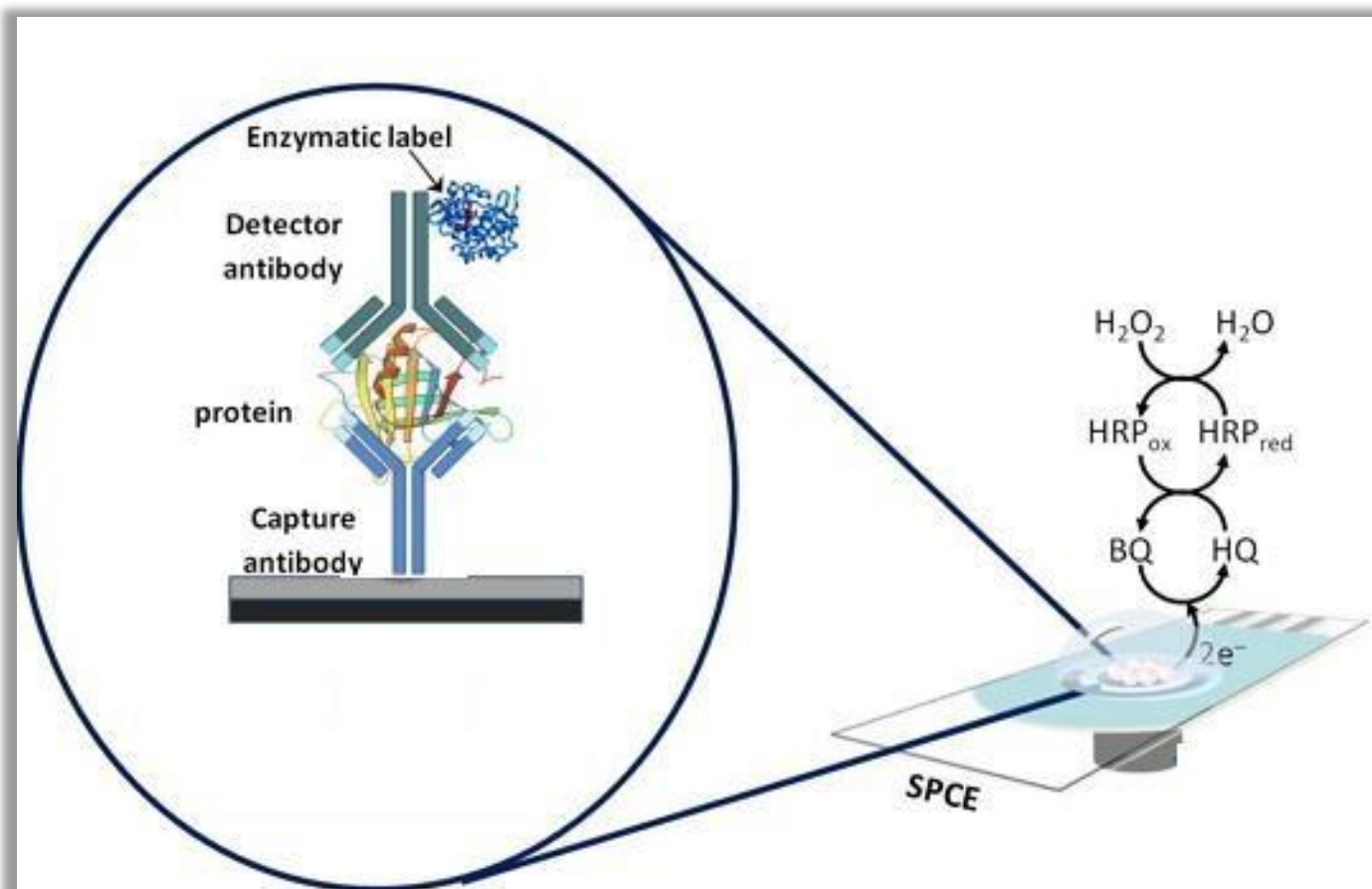


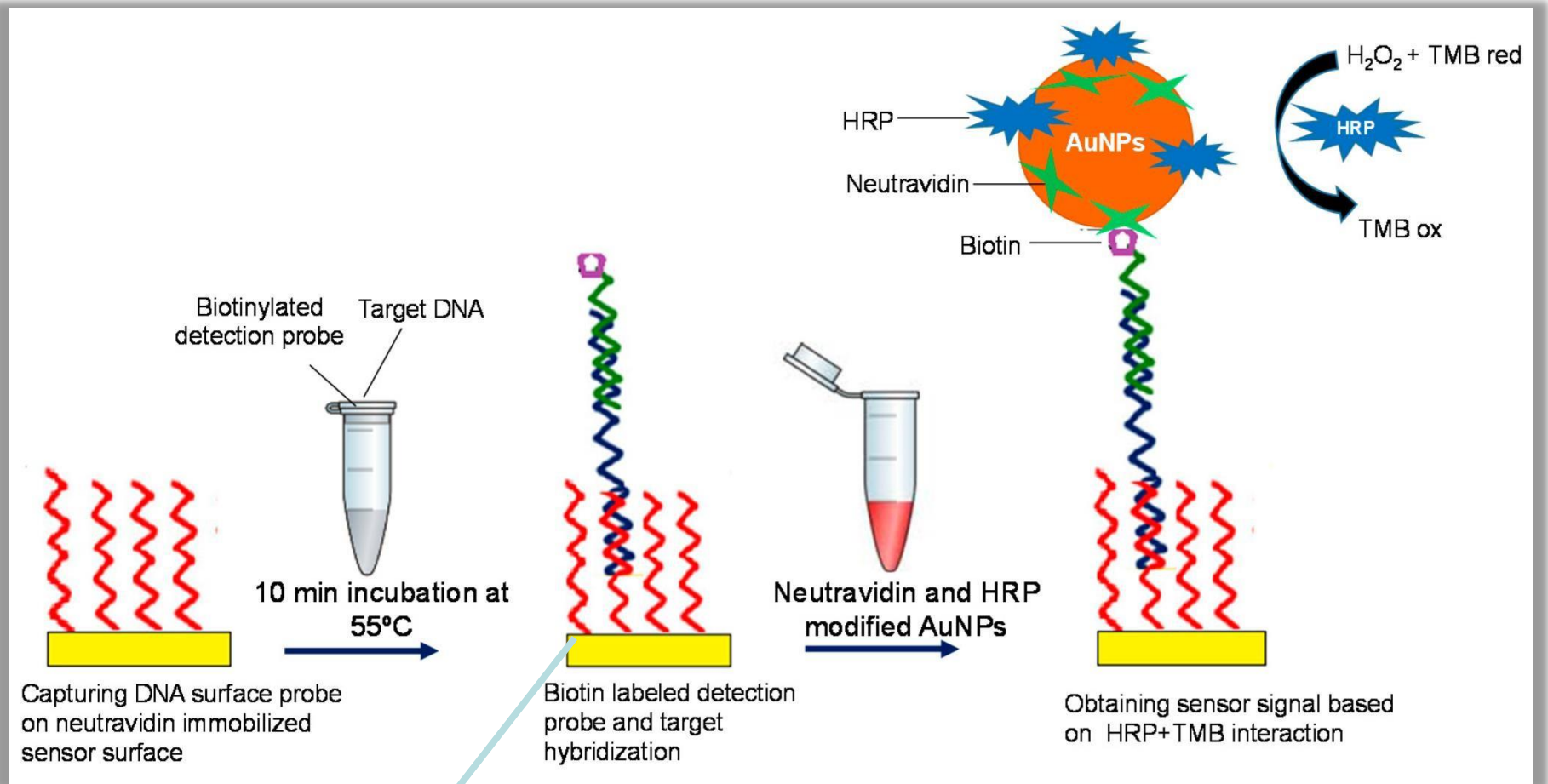
Accounts of Chemical Research **2023** 56 (13), 1803-1814

3D printed e-ring



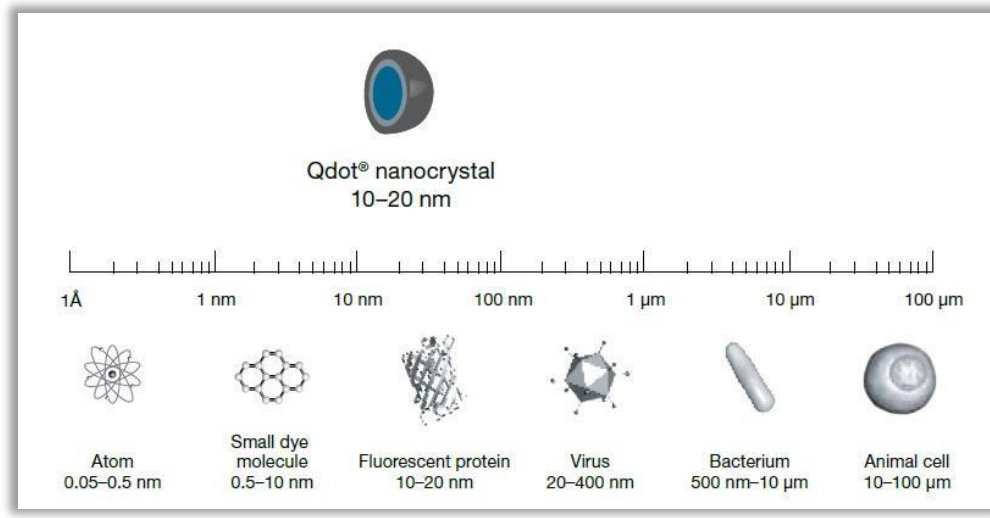
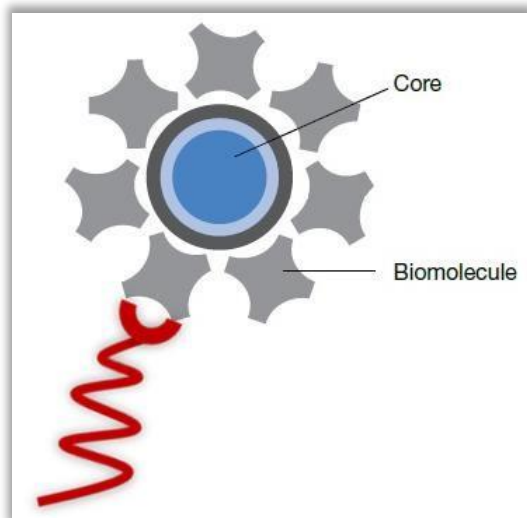
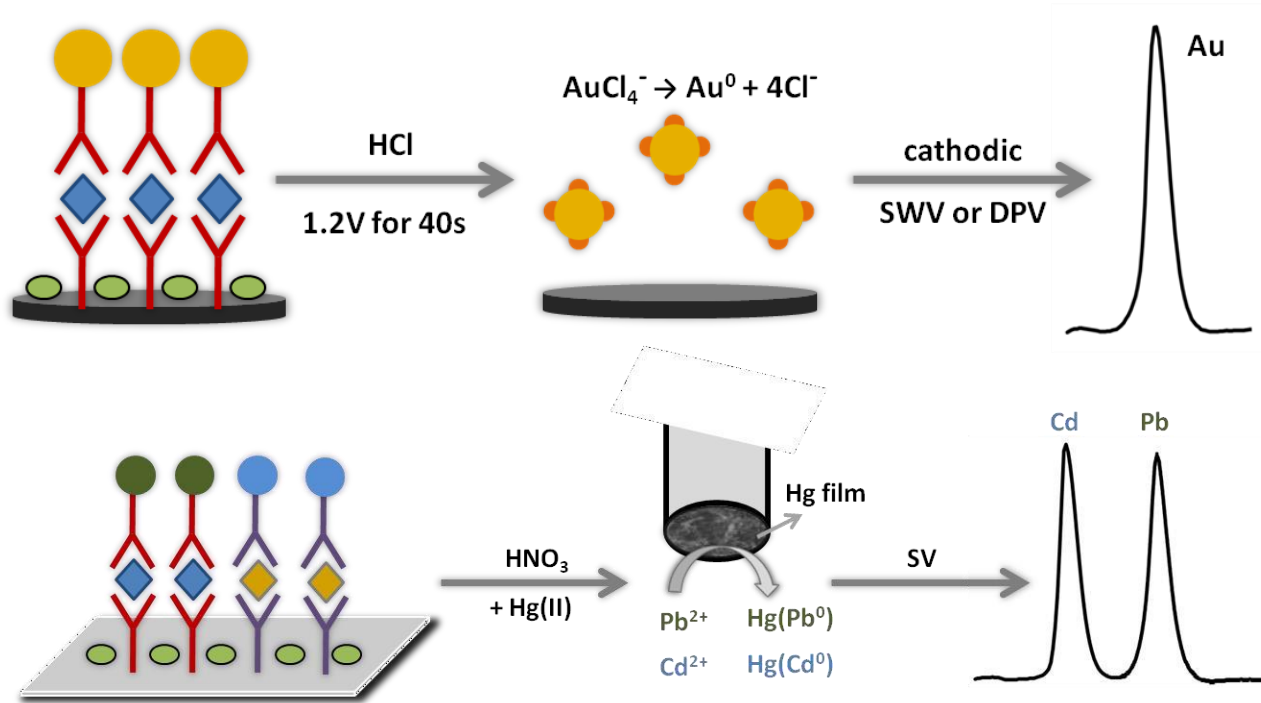
Ανοσοαισθητήρες και βιοαισθητήρες DNA

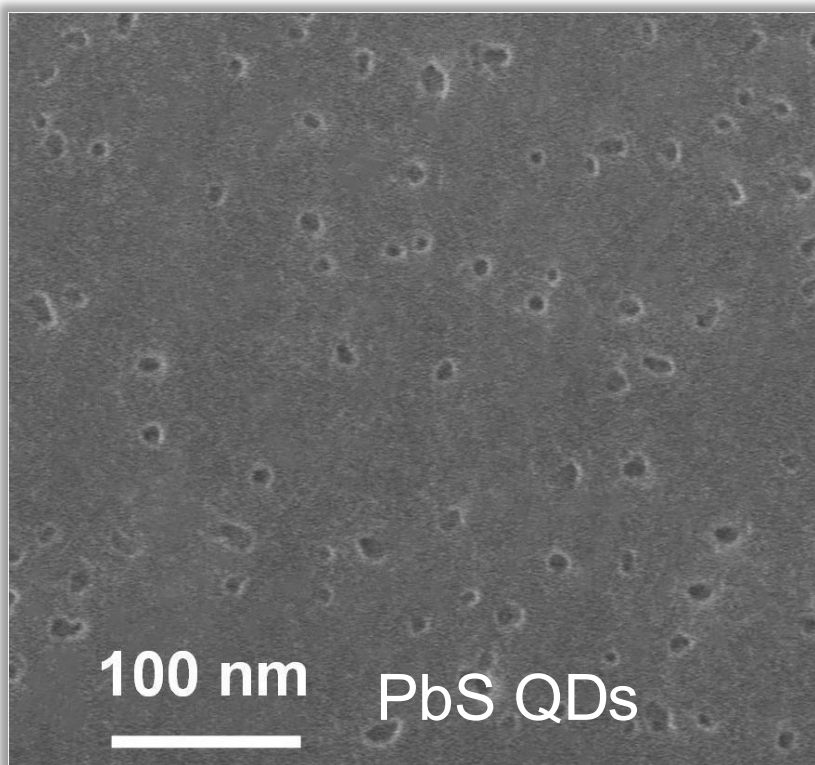
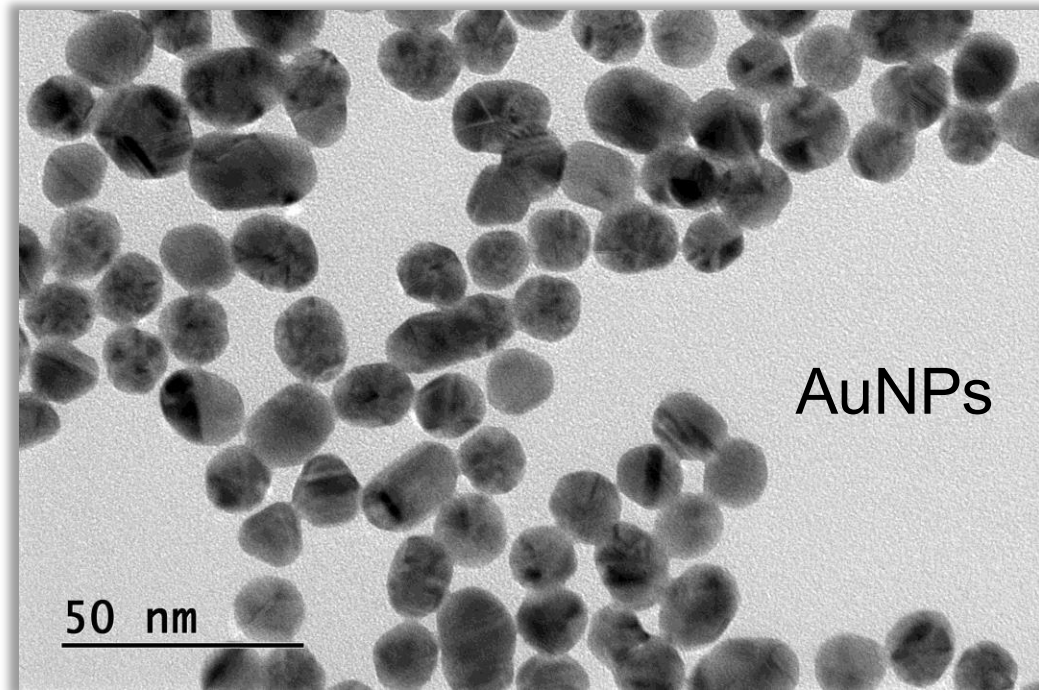




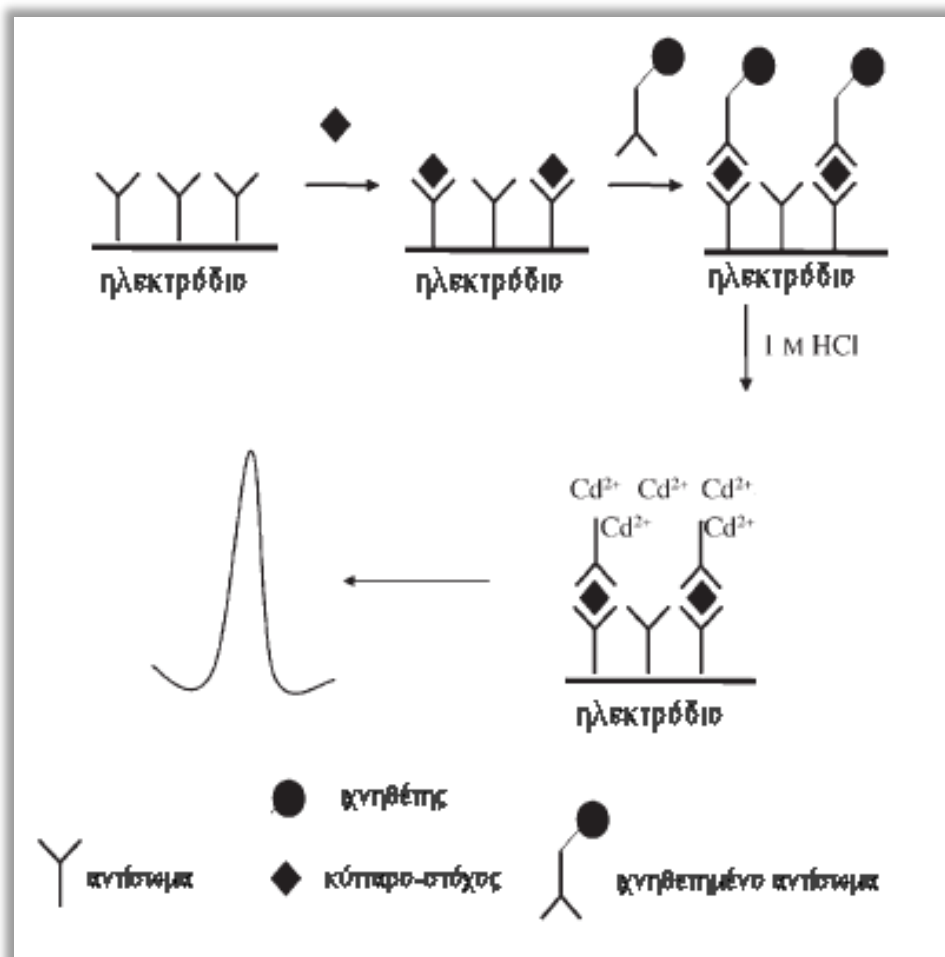
Η συμπληρωματικότητα αλληλουχίας βάσεων ή δομής μεταξύ ενός μορίου-ανιχνευτή(probe) και ενός μορίου-στόχου (target) έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό συμπλόκου ανιχνευτή-στόχου. Το σύμπλοκο στη συνέχεια μπορεί να μετρηθεί με κατάλληλα επισημασμένο ανιχνευτή (ραδιοϊσότοπα, ένζυμα,ή άλλοι ιχνηθέτες)

Νανοϋλικά ως ιχνηθέτες



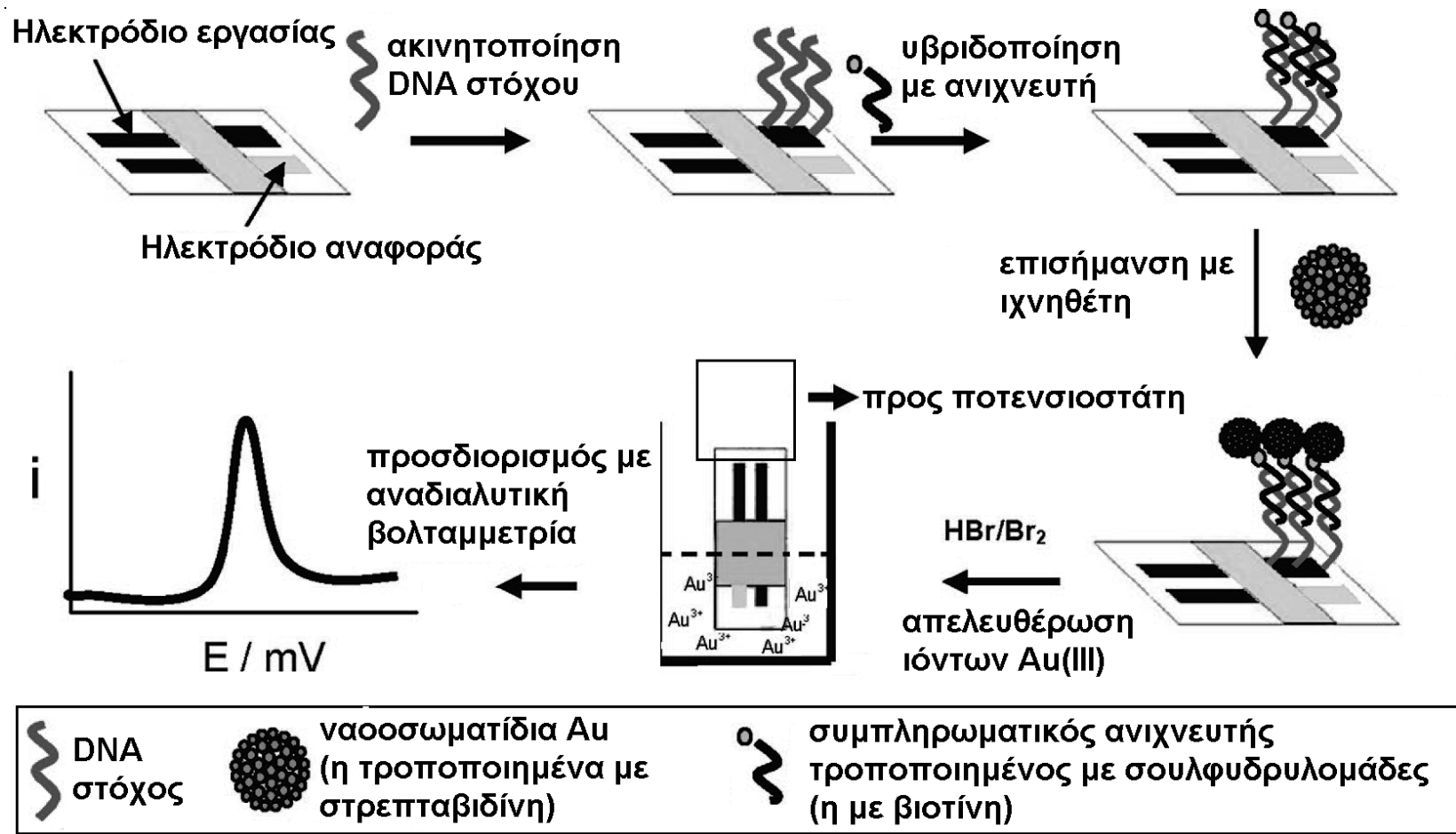


Βολταμμετρικοί ανοσοαισθητήρες ιχνηθετημένοι με νανοϋλικά



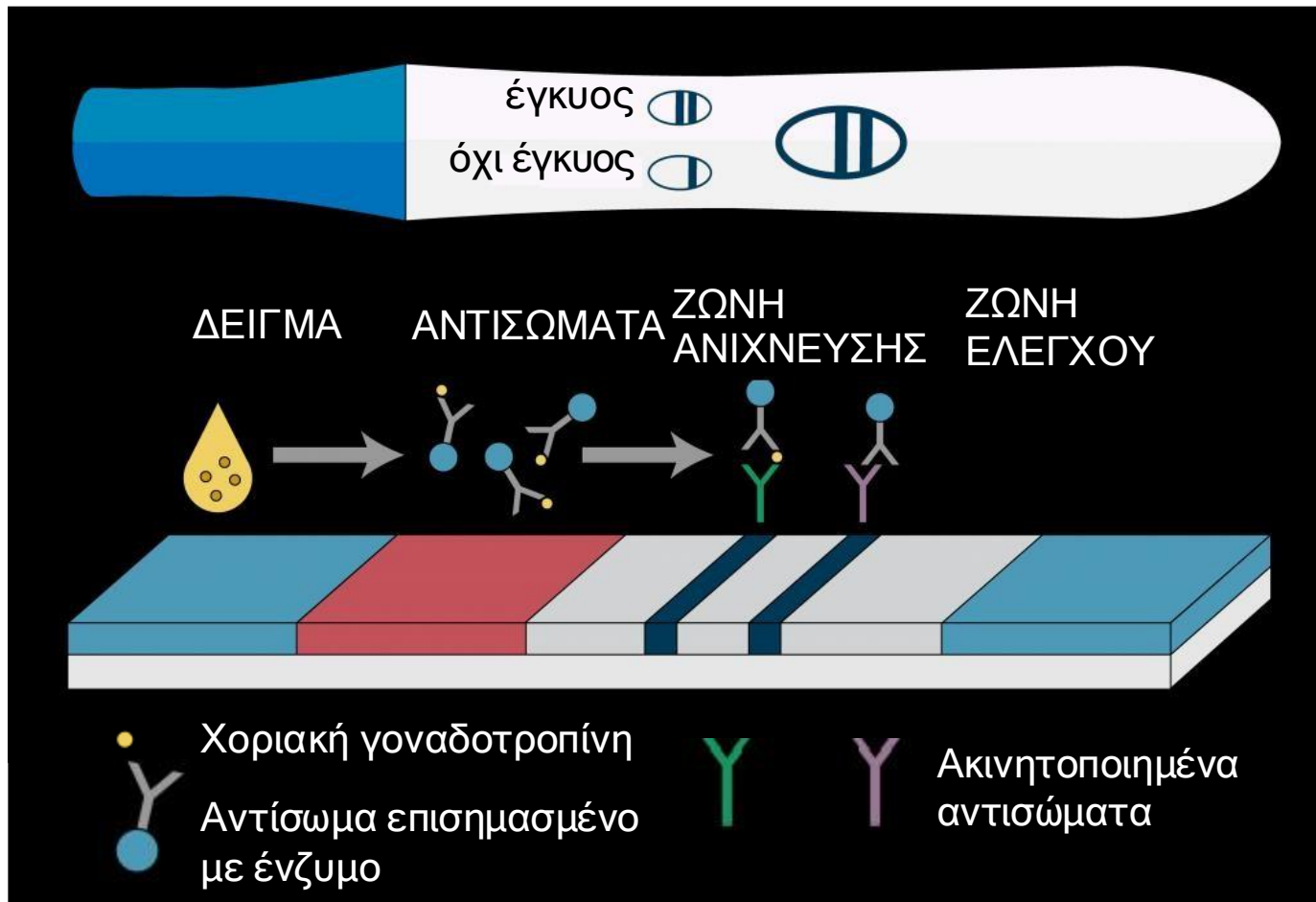
- Βασίζονται στην ακινητοποίηση αντισώματος σε ηλεκτρόδιο
- Προκαλείται βιοειδική αλληλεπίδραση με βιομόριο-στόχο
- Προκαλείται αλληλεπίδραση με αντίσωμα ιχνηθετημένο με κβαντικές κουκκίδες CdS
- Προσδιορίζεται το Cd με αναδιαλυτική βολταμμετρία

Βολταμμετρικοί βιοαισθητήρες DNA ιχνηθετημένοι με νανοϋλικά

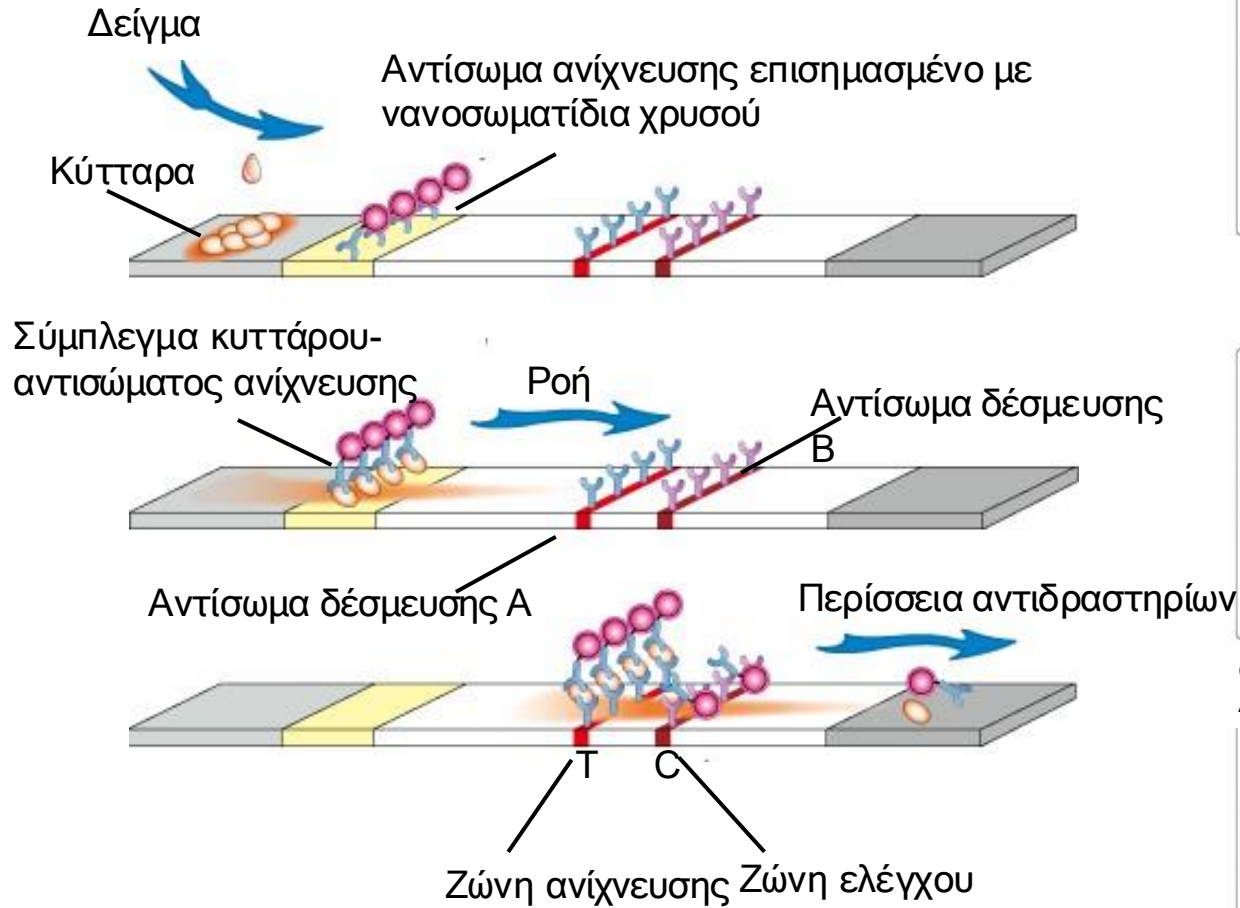


- Βασίζονται στην ακίνητοποίηση DNA μονής έλικας σε ηλεκτρόδιο
- Προκαλείται υβριδισμός με συμπληρωματικό DNA ιχνηθετημένο με Au
- Προσδιορίζεται ο Au με αναδιαλυτική βολταμμετρία

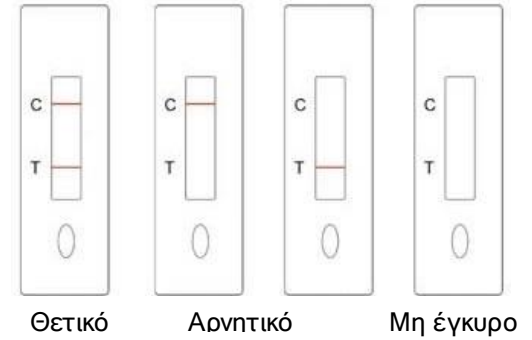
Τεστ εγκυμοσύνης



Τεστ COVID



SARS-CoV-2



Flu A+B

