



Εθνικό και Καποδιστριακό
Πανεπιστήμιο Αθηνών
Τμήμα Χημείας
Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΟΠΤΙΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ

Διονύσης Σούλης
Δρ. Αναλυτικής Χημείας

Συμβολή στην Αναλυτική Χημεία

Τόσο οι ηλεκτροχημικοί όσο και οι οπτικοί αισθητήρες οπτικοί αισθητήρων έχουν φέρει επανάσταση στην αναλυτική χημεία, προσφέροντας:

Ταχύτητα και Απλότητα: Μειώνουν τον χρόνο ανάλυσης σε σύγκριση με τις παραδοσιακές εργαστηριακές μεθόδους.

Φορητότητα (POCT): Επιτρέπουν τη διάγνωση δίπλα στον ασθενή, έξω από το κεντρικό εργαστήριο.

Υψηλή Ευαισθησία και Εκλεκτικότητα: Μέσω της ενσωμάτωσης βιολογικών στοιχείων (ενζύμων, αντισωμάτων, DNA probes) και νανοτεχνολογίας, επιτυγχάνουν πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης.

Ελάχιστος όγκος δείγματος: κατάλληλα για εφαρμογές με περιορισμένη διαθεσιμότητα δείγματος.

Κόστος-αποτελεσματικότητα: μειωμένο κόστος ανάλυσης.

Ιστορική αναδρομή Ηλεκτροχημικών αισθητήρων (1/2)

Η εξέλιξη των ηλεκτροχημικών αισθητήρων ξεκινάει από τις βασικές ανακαλύψεις του 18ου και 19ου αιώνα:

18ος αιώνας: Οι απαρχές της Ηλεκτροχημείας. Οι εργασίες των Luigi **Galvani** και Alessandro **Volta** έθεσαν τις βάσεις για την **κατανόηση της σχέσης μεταξύ χημικών αντιδράσεων και ηλεκτρικής ενέργειας**. Η εφεύρεση της **βολταϊκής στήλης** (Voltaic Pile) απέδειξε τη δυνατότητα παραγωγής ρεύματος από χημικές διεργασίες.

19ος αιώνας: Θεμελιώδεις Νόμοι. Ο Michael **Faraday** διατύπωσε τους **νόμους της ηλεκτρόλυσης**, ποσοτικοποιώντας τη σχέση μεταξύ της ποσότητας ρεύματος και της ποσότητας της ουσίας που αντιδρά, μια αρχή κρίσιμη για τους αμπερομετρικούς αισθητήρες.

1900-1920: Η ανάπτυξη του pH-μέτρου. Ο S.P.L. Sørensen εισήγαγε την **έννοια του pH το 1909**. Λίγο αργότερα, αναπτύχθηκε το **γυάλινο ηλεκτρόδιο** από τους Fritz Haber και Zygmunt Klemensiewicz (**1934**), παρέχοντας την πρώτη αξιόπιστη μέθοδο μέτρησης της οξύτητας – τον πρώτο εκτεταμένα χρησιμοποιούμενο, πρακτικό ηλεκτροχημικό αισθητήρα.

1950-1960: Το Ηλεκτρόδιο Clark. Ο Leland Clark εφηύρε το **1956 το ηλεκτρόδιο οξυγόνου** (Clark Electrode), τον **πρώτο αμπερομετρικό αισθητήρα αερίου** που επέτρεπε την ακριβή μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου, αρχικά για ιατρικές εφαρμογές, και αργότερα για βιομηχανική χρήση.

Ιστορική αναδρομή Ηλεκτρικών αισθητήρων (2/2)

1960-1970: Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων (ISEs). Ενώ η βασική ιδέα υπήρχε νωρίτερα, αυτή την περίοδο αναπτύχθηκαν ραγδαία σύγχρονα, αξιόπιστα ISEs με χρήση ιοντοεναλλακτικών ρητινών και υγρών μεμβρανών (π.χ., το ηλεκτρόδιο καλίου με νιγηρικήνη). Αυτό επέτρεψε την ταχεία και ακριβή μέτρηση ηλεκτρολυτών (K^+ , Na^+ , Ca^{2+}) σε κλινικά και βιομηχανικά δείγματα.

1980-1990: Τεχνικές Αναλυτικής Χημείας. Η **αναδιάλυτική βολταμμετρία** (Stripping Voltammetry) καθιερώθηκε ως μία εξαιρετικά ευαίσθητη μέθοδος για την **ανίχνευση ιχνών βαρέων μετάλλων** (Pb, Cd) σε περιβαλλοντικά και βιομηχανικά δείγματα.

2000 και μετά: Νανοτεχνολογία. Η **χρήση νανοϋλικών** (π.χ. νανοσωλήνες άνθρακα, γραφένιο, νανοσωματίδια μετάλλων) στην **τροποποίηση των ηλεκτροδίων** αύξησε δραματικά την επιφάνεια αντίδρασης, βελτιώνοντας την ευαισθησία και την ταχύτητα ανίχνευσης αναλυτών όπως το H_2O_2 ή διάφοροι βιομηχανικοί ρύποι.

Ιστορική αναδρομή οπτικών αισθητήρων

Η εξέλιξη των οπτικών αισθητήρων ακολουθεί την κατανόηση του φωτός και της αλληλεπίδρασής του με την ύλη:

17ος-19ος αιώνας: Κατανόηση του Φωτός. Οι θεωρίες του Newton και αργότερα οι Maxwell, οδήγησαν στην κατανόηση του φωτός ως ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

1850-1860: Ο Νόμος Beer-Lambert. Η διατύπωση αυτού του νόμου έθεσε τις βάσεις της φασματοσκοπίας απορρόφησης, παρέχοντας μια αναλυτική μέθοδο για τη συσχέτιση της απορρόφησης του φωτός με τη συγκέντρωση μιας ουσίας.

1920-1940: Ανάπτυξη **Φασματοφωτομέτρων**. Η εμπορική διαθεσιμότητα φασματοφωτομέτρων (π.χ. το Beckman DU spectrometer το 1941) επέτρεψε την ευρεία χρήση οπτικών αναλυτικών τεχνικών σε εργαστήρια.

1980-1990: Τεχνολογίες **Laser και Raman**. Η εξέλιξη των λέιζερ οδήγησε σε πιο προηγμένες οπτικές τεχνικές, όπως η φασματοσκοπία Raman, επιτρέποντας τη μη καταστροφική μοριακή ανάλυση χωρίς χημικά αντιδραστήρια.

Τύποι ηλεκτροχημικών αισθητήρων

Ποτενσιομετρικοί Αισθητήρες:

Μετρούν τη διαφορά δυναμικού (τάση) μεταξύ δύο ηλεκτροδίων υπό συνθήκες μηδενικού ρεύματος.

Παραδείγματα: Γυάλινα ηλεκτρόδια pH (εργαστηριακά ή φορητά), Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων (ISEs) για Na^+ , K^+ , Ca^{2+} σε κλινικούς αναλυτές ή γεωργικούς μετρητές εδάφους.

Αμπερομετρικοί Αισθητήρες:

Μετρούν το ρεύμα που παράγεται από την οξείδωση ή αναγωγή μιας ουσίας σε σταθερό εφαρμοζόμενο δυναμικό (τάση).

Παραδείγματα: Ηλεκτρόδιο Clark για οξυγόνο (σε βιομηχανία/ιατρική), Φορητοί μετρητές γλυκόζης αίματος (με ένζυμο), Φορητοί ανιχνευτές τοξικών αερίων (CO , H_2S).

Αγωγιμομετρικοί Αισθητήρες:

Μετρούν τη συνολική ηλεκτρική αγωγιμότητα του διαλύματος (την ικανότητα διέλευσης ρεύματος).

Παραδείγματα: Μετρητές EC (Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας) για τον έλεγχο αλατότητας σε γεωργία/βιομηχανία νερού, έλεγχος καθαρότητας νερού (φορητοί και σταθεροί).

Βολταμμετρικοί Αισθητήρες:

Μετρούν το ρεύμα ενώ το εφαρμοζόμενο δυναμικό μεταβάλλεται συνεχώς.

Παραδείγματα: Συστήματα ανίχνευσης βαρέων μετάλλων σε εργαστηριακές αναλύσεις περιβάλλοντος (π.χ. βολταμμετρία αναδιάλυσης).

Τύποι οπτικών αισθητήρων

Αισθητήρες Απορρόφησης/Φασματοσκοπίας UV-Vis-NIR

Βασίζονται στον νόμο Beer-Lambert, μετρώντας την ποσότητα φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος που απορροφάται από μια ουσία. Η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης.

Αισθητήρες Σκέδασης Φωτός (Θολερομετρία/Νεφелоμετρία)

Μετρούν το φως που διαχέεται από σωματίδια ή κολλοειδή εναιωρήματα μέσα σε ένα υγρό. Το μέγεθος και η συγκέντρωση των σωματιδίων επηρεάζουν τη σκέδαση.

Αισθητήρες Διάθλασης και Ανάκλασης

Μετρούν την αλλαγή στον δείκτη διάθλασης ενός μέσου (υγρού, αερίου ή στερεού), ο οποίος αλλάζει ανάλογα με τη συγκέντρωση των διαλυμένων ουσιών.

Φασματοσκοπία Raman

Μια προηγμένη τεχνική που μετρά τη μη ελαστική σκέδαση φωτός λέιζερ. Δημιουργεί ένα μοριακό "δακτυλικό αποτύπωμα" της ουσίας.

Συντονισμός Επιφανειακών Πλασμονίων (SPR) (σε βασική λειτουργία)

Ανιχνεύει αλλαγές στον δείκτη διάθλασης ενός δείγματος σε μια επιφάνεια μετάλλου (π.χ. χρυσού). Ενώ συχνά χρησιμοποιείται με βιομόρια, η βασική φυσική μέτρηση της αλλαγής της μάζας ή της συγκέντρωσης είναι εγγενώς μη-βιολογική.

Εισαγωγή στο πεδίο εφαρμογών

- Περιβαλλοντική Ανάλυση και Παρακολούθηση (Environmental Analysis and Monitoring)
 - Βιομηχανικός Έλεγχος Διεργασιών (Industrial Process Control)
- Διασφάλιση Ποιότητας Τροφίμων και Ποτών (Food and Beverage Quality Control)
 - Γεωργία και Επιστήμη Εδάφους (Agriculture and Soil Science)
- Κλινική και Φαρμακευτική Ανάλυση (Clinical and Pharmaceutical Analysis)

Περιβάλλον

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες χρησιμοποιούνται για την παρακολούθηση του περιβάλλοντος, κυρίως για τον εντοπισμό και τη μέτρηση αερίων όπως το CO₂, η υγρασία και άλλες ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Λειτουργία: Βασίζονται σε μια ηλεκτροχημική αντίδραση για να ανιχνεύσουν την παρουσία συγκεκριμένων αερίων.

Μέτρηση: Μετρούν την ηλεκτρική αντίδραση που προκύπτει από την αλληλεπίδραση των αερίων με τον αισθητήρα, παρέχοντας ποσοτικά δεδομένα.

Εφαρμογές στην περιβαλλοντική παρακολούθηση:

Ποιότητα αέρα: Παρακολουθούν την ποιότητα του αέρα σε αστικές περιοχές, σχολεία, γραφεία και βιομηχανικούς χώρους.

Ασφάλεια: Χρησιμοποιούνται σε συστήματα ανίχνευσης επικίνδυνων αερίων και ατμοσφαιρικών ρύπων.

Έξυπνα σπίτια: Ενσωματώνονται σε συστήματα έξυπνης οικιακής διαχείρισης για την παρακολούθηση και βελτίωση της ποιότητας του εσωτερικού αέρα.

Βιομηχανία: Χρησιμοποιούνται για την παρακολούθηση περιβαλλοντικών συνθηκών σε εργοστάσια και άλλες βιομηχανικές εγκαταστάσεις

Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες Κλινική διάγνωση

Χρησιμοποιούν κυρίως φυσικές χημικές αντιδράσεις ή μετρούν απευθείας φυσικές παραμέτρους του δείγματος.

Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων (Ion-Selective Electrodes, ISEs):

Εφαρμογή: Ευρεία χρήση σε συσκευές ανάλυσης αερίων αίματος και ηλεκτρολυτών σε νοσοκομειακά εργαστήρια.

Μετρούν τη συγκέντρωση συγκεκριμένων ιόντων (π.χ. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , Li^+) στο αίμα ή στα ούρα. Η μέτρηση βασίζεται στη διαφορά δυναμικού (τάση) που αναπτύσσεται σε μια ειδική μεμβράνη (π.χ. από PVC με ενσωματωμένους ιοντοφόρους) η οποία αλληλεπιδρά εκλεκτικά με το συγκεκριμένο ιόν, χωρίς να απαιτείται βιολογικό συστατικό.

Ηλεκτρόδια Μέτρησης Αερίων (π.χ. pO_2 και pCO_2):

Εφαρμογή: Συσκευές μέτρησης μερικής πίεσης οξυγόνου και διοξειδίου του άνθρακα στο αρτηριακό αίμα.

Το ηλεκτρόδιο Clark (για οξυγόνο) είναι ένα αμπερομετρικό σύστημα που μειώνει το διαλυμένο οξυγόνο στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, παράγοντας ρεύμα ανάλογο της συγκέντρωσης. Το ηλεκτρόδιο Severinghaus (για CO_2) χρησιμοποιεί μια μεμβράνη διαπερατή στο CO_2 και ένα εσωτερικό ηλεκτρόδιο pH, μετρώντας τη μεταβολή του pH του διαλύματος καθώς διαχέεται το CO_2 . Καμία από αυτές τις μεθόδους δεν απαιτεί βιομόρια.

Μη-ενζυματικοί Αισθητήρες:

Εφαρμογή: Ερευνητικά πρωτότυπα και αναδυόμενες τεχνολογίες για την ανίχνευση αναλυτών όπως η γλυκόζη ή το ουρικό οξύ.

Χρησιμοποιούν τροποποιημένα ηλεκτρόδια με υλικά όπως νανοϋλικά άνθρακα ή μεταλλικά νανοσωματίδια (π.χ. χρυσό, πλατίνα) που καταλύουν απευθείας την ηλεκτροχημική οξείδωση/αναγωγή του αναλύτη, χωρίς την ανάγκη ενζύμου.

Οπτικοί αισθητήρες στην Κλινική διάγνωση

Βασίζονται αποκλειστικά σε φυσικές οπτικές ιδιότητες των δειγμάτων ή στην αλληλεπίδραση του φωτός με τη μάζα του αναλύτη.

Παλμική Οξυμετρία:

Εφαρμογή: Μη επεμβατική μέτρηση του κορεσμού οξυγόνου (SpO_2) στο αίμα.

Βασίζεται στις διαφορετικές ιδιότητες απορρόφησης του φωτός από την οξυαιμοσφαιρίνη και την αναγμένη αιμοσφαιρίνη σε δύο διαφορετικά μήκη κύματος (ερυθρό και υπέρυθρο). Η αναλυτική μέθοδος χρησιμοποιεί τη φασματοσκοπία απορρόφησης και τον νόμο Beer-Lambert, χωρίς βιοχημική αναγνώριση.

Φασματοσκοπία Raman (SERS):

Εφαρμογή: Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση βιολογικών υγρών ή ιστών για τη διάγνωση ασθενειών όπως ο καρκίνος ή λοιμώξεις.

Η τεχνική βασίζεται στη μέτρηση της ανελαστικής σκέδασης του φωτός (Raman scattering). Κάθε μόριο παράγει ένα μοναδικό φασματικό "δακτυλικό αποτύπωμα". Με τη χρήση ενισχυμένων επιφανειών (Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS), η ευαισθησία αυξάνεται δραματικά. Η μέθοδος είναι εγγενώς label-free (δεν χρειάζεται ετικέτες ή βιομόρια) και αναλύει απευθείας τη μοριακή σύνθεση του δείγματος.

Αισθητήρες Συντονισμού Επιφανειακών Πλασμονίων (Surface Plasmon Resonance, SPR)

Εφαρμογή: Ανίχνευση αλλαγών στη συγκέντρωση ή τη μάζα ουσιών σε ένα διάλυμα.

Η βασική αρχή SPR μετρά τις αλλαγές στον δείκτη διάθλασης κοντά στην επιφάνεια του αισθητήρα (συνήθως λεπτό φιλμ χρυσού). Ενώ συχνά χρησιμοποιούνται με βιοϋποδοχείς, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε λειτουργία label-free για να ανιχνεύσουν απλές αλλαγές στη συγκέντρωση ορισμένων αναλυτών, βασιζόμενοι αποκλειστικά στη φυσική αλλαγή του δείκτη διάθλασης.

Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες στη Βιομηχανία

Χρησιμοποιούνται ευρέως για τον έλεγχο διεργασιών, την παρακολούθηση του περιβάλλοντος

Μέτρηση του pH και του Δυναμικού οξείδωσης:

Εφαρμογή: Έλεγχος ποιότητας νερού, επεξεργασία λυμάτων, παραγωγή τροφίμων και ποτών, χημικές παραγωγικές διαδικασίες.

Το ηλεκτρόδιο (pH meter) είναι το πιο κλασικό παράδειγμα ποτενσιομετρικού αισθητήρα που μετρά τη συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου με βάση τη διαφορά δυναμικού σε μια ιοντοευαίσθητη μεμβράνη. Δεν απαιτούνται βιομόρια, μόνο η χημική αρχή της ποτενσιομετρίας.

Ανίχνευση Τοξικών Αερίων και Ρύπων:

Εφαρμογή: Βιομηχανική ασφάλεια, παρακολούθηση ποιότητας αέρα σε εργοστάσια, ορυχεία, χαλυβουργίες, και έλεγχος εκπομπών.

Χρησιμοποιούνται αμπερομετρικοί αισθητήρες για τον προσδιορισμό αερίων όπως το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το διοξείδιο του θείου (SO₂), το οξυγόνο (O₂) και το υδρόθειο (H₂S). Το αέριο διαχέεται μέσω μιας μεμβράνης και αντιδρά απευθείας στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, παράγοντας ρεύμα ανάλογο της συγκέντρωσης.

Μέτρηση Αγωγιμότητας:

Εφαρμογή: Παρακολούθηση της αφαλάτωσης, έλεγχος καθαρότητας νερού σε βιομηχανίες ημιαγωγών, παρακολούθηση συγκέντρωσης οξέων/βάσεων σε διεργασίες.

Η μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του διαλύματος συσχετίζεται με τη συνολική συγκέντρωση των διαλυμένων ιόντων, παρέχοντας ένα γρήγορο, μη-ειδικό αναλυτικό σήμα.

Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες στη Γεωργική παραγωγή

Χρησιμοποιούνται κυρίως για την in-situ ανάλυση κρίσιμων παραμέτρων του εδάφους και του νερού άρδευσης.

Μέτρηση του pH του Εδάφους:

Εφαρμογή: Καθορισμός της οξύτητας ή αλκαλικότητας του εδάφους, παράμετρος ζωτικής σημασίας για τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών στα φυτά.

Χρησιμοποιούνται ειδικά ηλεκτρόδια υάλου ή ηλεκτρόδια στερεάς κατάστασης που μετρούν τη συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου με βάση τις ποτενσιομετρικές αρχές, όπως ακριβώς και στις βιομηχανικές ή κλινικές εφαρμογές.

Μέτρηση Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας (EC) Εδάφους/Νερού:

Εφαρμογή: Εκτίμηση της ολικής συγκέντρωσης διαλυμένων αλάτων (αλατότητα) στο έδαφος ή στο νερό άρδευσης. Υψηλά επίπεδα EC μπορεί να είναι τοξικά για τις καλλιέργειες.

Η μέτρηση γίνεται με τη χρήση αγωγιμομέτρων (δύο ή τεσσάρων ηλεκτροδίων) που μετρούν πόσο εύκολα περνάει το ηλεκτρικό ρεύμα μέσα από το διάλυμα του εδάφους. Η αγωγιμότητα είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ιόντων.

Ανίχνευση Συγκεκριμένων Θρεπτικών Συστατικών:

Εφαρμογή: Προσδιορισμός των επιπέδων βασικών ιόντων λιπασμάτων, όπως νιτρικά (NO_3^-), κάλιο (K^+), και αμμώνιο (NH_4^+) στο έδαφος ή σε υδροπονικά διαλύματα.

Χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια επιλεκτικά ιόντων (ISEs) παρόμοια με αυτά της κλινικής διάγνωσης. Αυτά τα ηλεκτρόδια ενσωματώνουν εξειδικευμένες μεμβράνες που επιτρέπουν την εκλεκτική αλληλεπίδραση με το συγκεκριμένο ιόν και τη μέτρηση του δυναμικού.

Οπτικοί αισθητήρες στην Γεωργική παραγωγή

Χρησιμοποιούνται κυρίως για τη μη επεμβατική, εξ αποστάσεως παρακολούθηση της ανάπτυξης και της υγείας των φυτών.

Πολυφασματική και Υπέρυθρη Απεικόνιση (Drones & Δορυφόροι):

Εφαρμογή: Παρακολούθηση της υγείας των καλλιεργειών, εντοπισμός ζιζανίων, ασθενειών, και ελλείψεων θρεπτικών συστατικών.

Οι κάμερες καταγράφουν την ανάκλαση του φωτός σε διάφορα μήκη κύματος (π.χ., ορατό φως, εγγύς υπέρυθρο). Οι αλλαγές στο χρώμα και τον τρόπο που τα φυτά ανακλούν το φως (π.χ., ο Δείκτης Κανονικοποιημένης Διαφοράς Βλάστησης, NDVI) παρέχουν αναλυτικές πληροφορίες για τη συγκέντρωση της χλωροφύλλης και τη βιομάζα.

Αισθητήρες Θερμοκρασίας Φυλλώματος (Θερμογραφία):

Εφαρμογή: Έλεγχος του υδατικού στρες των φυτών. Τα φυτά που στρεσάρονται από την έλλειψη νερού έχουν διαφορετική θερμοκρασία φυλλώματος.

Χρησιμοποιούνται υπέρυθρες κάμερες (θερμικοί αισθητήρες) που μετρούν την εκπεμπόμενη υπέρυθρη ακτινοβολία (θερμότητα) από τα φύλλα, χωρίς την ανάγκη βιομορίων ή χημικών αντιδραστηρίων.

Οπτικοί Αισθητήρες Υγρασίας Εδάφους:

Εφαρμογή: Βελτιστοποίηση των προγραμμάτων άρδευσης.

Ορισμένοι αισθητήρες (π.χ. TDR - Time Domain Reflectometry) χρησιμοποιούν ηλεκτρομαγνητικά κύματα, αλλά υπάρχουν και οπτικοί αισθητήρες που μετρούν την αλλαγή στον δείκτη διάθλασης ή την ανάκλαση του φωτός σε οπτικές ίνες που βρίσκονται εντός του εδάφους, ανάλογα με την υγρασία του.

Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες Διασφάλιση ποιότητας τροφίμων

Χρησιμοποιούνται κυρίως για τη μέτρηση θεμελιωδών χημικών παραμέτρων, συχνά φορητά και για επιτόπια ανάλυση:

Μέτρηση pH:

Παράδειγμα: Φορητά ή σταθερά pH-μετρα (γυάλινα ηλεκτρόδια) που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της οξύτητας σε παραγωγή τυριού, γιαουρτιού, κρασιού και χυμών. Το pH επηρεάζει άμεσα την υφή, τη γεύση και την ανάπτυξη μικροοργανισμών.

Μέτρηση Αγωγιμότητας (EC):

Παράδειγμα: Χρήση αγωγιμομέτρων για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε αλάτι (NaCl) σε σάλτσες, κονσέρβες, ή τουρσιά, καθώς και για τον έλεγχο της καθαρότητας του νερού διεργασίας.

Ανίχνευση Ιόντων:

Παράδειγμα: Ηλεκτρόδια επιλεκτικά ιόντων (ISEs) για την ανίχνευση νιτρωδών και νιτρικών στα επεξεργασμένα κρέατα (π.χ. αλλαντικά), ουσίες που χρησιμοποιούνται ως συντηρητικά αλλά ελέγχονται αυστηρά για λόγους υγείας.

Ηλεκτρονική Μύτη (E-Nose):

Παράδειγμα: Συστήματα πολλαπλών αισθητήρων αερίου που "οσφραίνονται" τις πτητικές ενώσεις αλλοίωσης (VOCs) του κρέατος, του ψαριού ή του καφέ, παρέχοντας ένα "δακτυλικό αποτύπωμα" φρεσκάδας ή αλλοίωσης.

Οπτικοί αισθητήρες στη Διασφάλιση ποιότητας τροφίμων

Χρησιμοποιούνται ευρέως για μη καταστροφικές, ταχείες αναλύσεις μεγάλου όγκου προϊόντων, συχνά ενσωματωμένα σε γραμμές παραγωγής:

Φασματοσκοπία Εγγύς Υπερύθρου (NIRS):

Παράδειγμα: Σταθεροί αναλυτές σε γραμμές παραγωγής δημητριακών, αλευριού ή ελαιολάδου που μετρούν σε δευτερόλεπτα την υγρασία, τα λίπη και τις πρωτεΐνες, χωρίς να καταστρέφουν το δείγμα.

Οπτική Απεικόνιση (Συστήματα Όρασης):

Παράδειγμα: Κάμερες υψηλής ανάλυσης με ειδικό φωτισμό σε γραμμές διαλογής φρούτων και λαχανικών που εντοπίζουν ελαττώματα, μελανιές, ή ξένα σώματα με βάση το χρώμα και το σχήμα.

Διαθλασιμετρία:

Παράδειγμα: Φορητά (ή on-line) διαθλασίμετρα που μετρούν τους βαθμούς Brix (περιεκτικότητα σε σάκχαρα) σε χυμούς φρούτων, κρασί ή μέλι, εξασφαλίζοντας τη σωστή γλυκύτητα και ωρίμανση.

Φασματοσκοπία Raman:

Παράδειγμα: Χρήση φορητών συσκευών για την ταχεία ταυτοποίηση νοθείας σε ακριβά προϊόντα όπως το ελαιόλαδο ή διάφορα μπαχαρικά (π.χ. ανίχνευση μελαμίνης στο γάλα), βασιζόμενη στο μοριακό "δακτυλικό αποτύπωμα" της ουσίας.

Φορητοί αισθητήρες στην Κλινική Διάγνωση

Ηλεκτροχημικοί:

Παράδειγμα: Φορητοί μετρητές γλυκόζης αίματος (Glucometers)

Τύπος Αισθητήρα: Αμπερομετρικός.

Περιγραφή: Η κλασική οικιακή συσκευή. Χρησιμοποιεί μια αναλώσιμη ταινία με ηλεκτρόδια. Αν και τεχνικά χρησιμοποιεί ένα ένζυμο (οξειδάση γλυκόζης), η φορητότητα και η ευκολία χρήσης την καθιστούν το κατεξοχήν παράδειγμα φορητού βιοαισθητήρα. Η αναλυτική χημεία είναι η μέτρηση του παραγόμενου ρεύματος.



Οπτικοί:

Παράδειγμα: Παλμικό Οξύμετρο (Pulse Oximeter)

Τύπος Αισθητήρα: Οπτικός.

Περιγραφή: Η μικρή συσκευή που τοποθετείται στο δάχτυλο. Μετρά τον κορεσμό οξυγόνου στο αίμα (SpO_2) εκπέμποντας και ανιχνεύοντας κόκκινο και υπέρυθρο φως. Είναι μη επεμβατικός και βασίζεται σε καθαρά οπτικές/φυσικές αρχές (νόμος Beer-Lambert).



Φορητοί αισθητήρες για Βιομηχανική Χρήση

Ηλεκτροχημικοί:

Παράδειγμα: Φορητά όργανα μέτρησης pH/Αγωγιμότητας (Portable pH/Conductivity Meters)

Περιγραφή: Χρησιμοποιούνται από τεχνικούς για επιτόπιες μετρήσεις σε εργοστάσια, συστήματα επεξεργασίας νερού ή δεξαμενές. Διαθέτουν ανθεκτικά ηλεκτρόδια (γυάλινα ή αγωγιμότητας) για άμεση ανάλυση υγρών.



Οπτικοί:

Παράδειγμα: Φορητοί ανιχνευτές αερίων (Portable Gas Detectors)

Περιγραφή: Συσκευές μεγέθους κινητού τηλεφώνου που φορούν οι εργαζόμενοι σε επικίνδυνα περιβάλλοντα (π.χ. ορυχεία, χημικές βιομηχανίες). Εντοπίζουν άμεσα τοξικά ή εύφλεκτα αέρια (CO , H_2S , O_2) χρησιμοποιώντας ειδικά αμπερομετρικά κύτταρα ή οπτικούς αισθητήρες υπέρυθρης ακτινοβολίας (για μεθάνιο, π.χ.).



Φορητοί αισθητήρες στην Γεωργική παραγωγή

Ηλεκτροχημικοί:

Παράδειγμα: Φορητός μετρητής pH/EC εδάφους (Portable Soil pH/EC Meter)

Περιγραφή: Ένα όργανο με μακρύ αισθητήρα-καρφί που εισάγεται απευθείας στο έδαφος. Παρέχει άμεσες μετρήσεις οξύτητας και αλατότητας, βοηθώντας στην απόφαση για λίπανση ή άρδευση. Βασίζεται σε απλές ηλεκτροχημικές αρχές.

Οπτικοί:

Παράδειγμα: Φορητό φασματόμετρο/μετρητής χλωροφύλλης (Portable Chlorophyll Meter/Spectrometer)

Περιγραφή: Συσκευή χειρός που τοποθετείται στο φύλλο του φυτού. Μετρά πόσο φως (συνήθως σε συγκεκριμένα μήκη κύματος του κόκκινου και του υπέρυθρου) απορροφάται. Αυτό συσχετίζεται με την περιεκτικότητα σε χλωροφύλλη και την ανάγκη για άζωτο (λίπασμα).



Φορητοί αισθητήρες στη διασφάλιση ποιότητας τροφίμων



Παράδειγμα: Φορητό Διαθλασίμετρο (Portable Refractometer)

Περιγραφή: Μικρή συσκευή χειρός (ή ψηφιακή φορητή) που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση των Brix (περιεκτικότητα σε σάκχαρα) σε χυμούς, κρασί, μέλι, ή σιρόπια. Μια σταγόνα δείγματος αρκεί. Η μέτρηση βασίζεται στην αναλυτική αρχή της διάθλασης του φωτός.

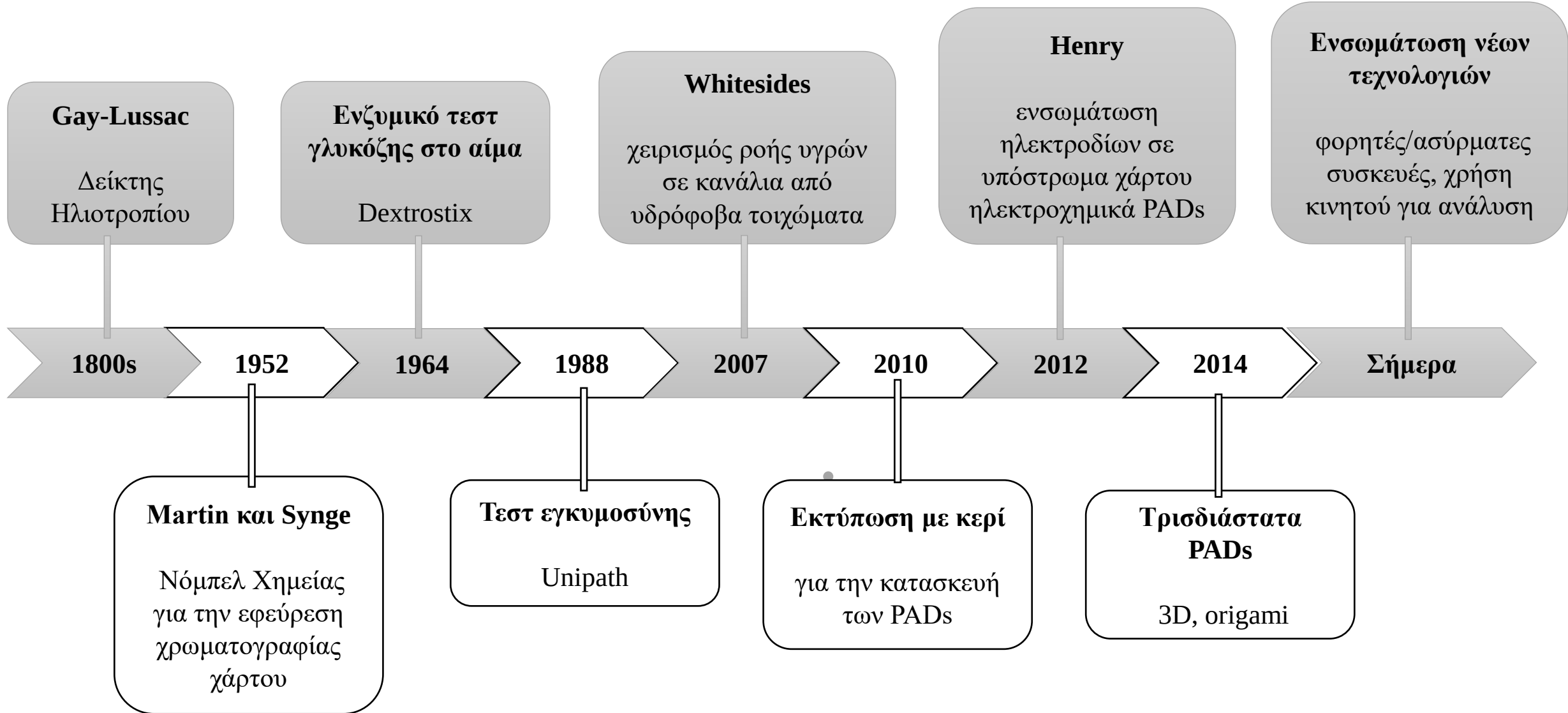


Παράδειγμα: Αισθητήρας φρεσκάδας κρέατος (Research Portable Meat Freshness Sensor)

Περιγραφή: Ερευνητικά πρωτότυπα που αναπτύσσονται για να ανιχνεύουν πτητικές ενώσεις αλλοίωσης (π.χ. αμίνες) που εκπέμπει το κρέας καθώς χαλάει, παρέχοντας μια ένδειξη φρεσκάδας απευθείας στη συσκευασία ή με φορητή συσκευή.

Έρευνα του Εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας ΕΚΠΑ στο πεδίο των ηλεκτροχημικών και οπτικών αισθητήρων σε επιφάνεια χάρτου (PADs)

Χρήση των PADs Στάδια



Έρευνα του εργαστηρίου Αναλυτικής χημείας του ΕΚΠΑ

Σχεδιασμός, η κατασκευή και η εφαρμογή νέων καινοτόμων αναλυτικών διατάξεων σε υπόστρωμα χάρτου (PADs).

- Εξερεύνηση διαφορετικών τεχνικών κατασκευής για τη δημιουργία υδρόφοβων φραγμών σε διάφορα είδη χαρτιού (αποτύπωση με σχεδιογράφο, θερμική μεταφορά);
- Βελτιστοποίηση της κατασκευής PAD (γεωμετρία, υποστρώματα χαρτιού, μελάνια);
- Ενσωμάτωση ηλεκτροδίων με χρήση αποτύπωσης με σχεδιογράφο και εκτύπωσης οθόνης με πλέγμα;
- Οπτική και ηλεκτροχημική ανίχνευση σημαντικών αναλυτών σε δείγματα περιβάλλοντος, τροφίμων και ανθρώπινων υγρών.

a) Formation of hydrophobic barriers.



i) x-y plotting

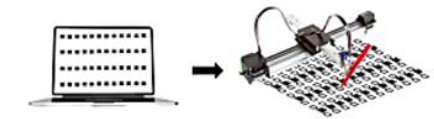


ii) Thermal printing

b) Electrode array deposition.



i) Screen printing

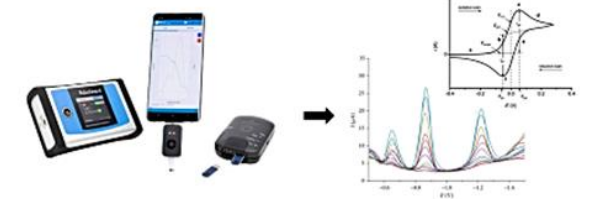


ii) Conductive ink plotting

c) Detection.



i) Optical

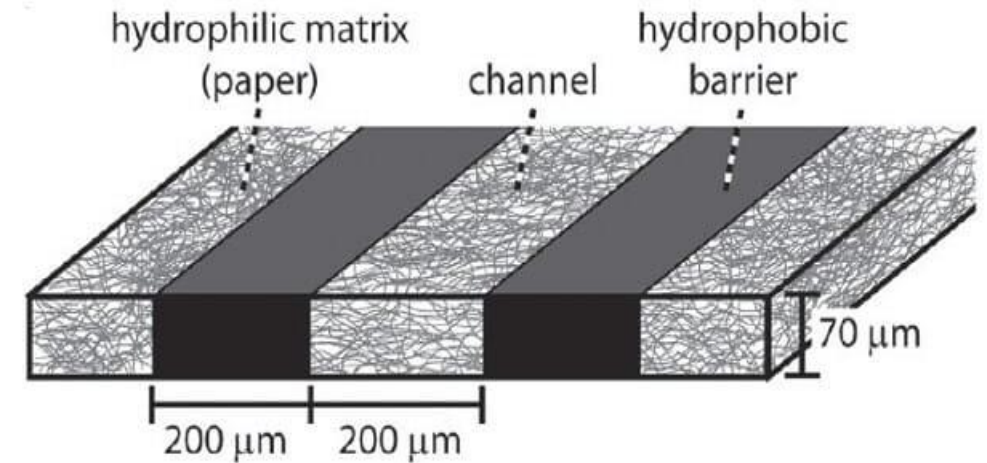
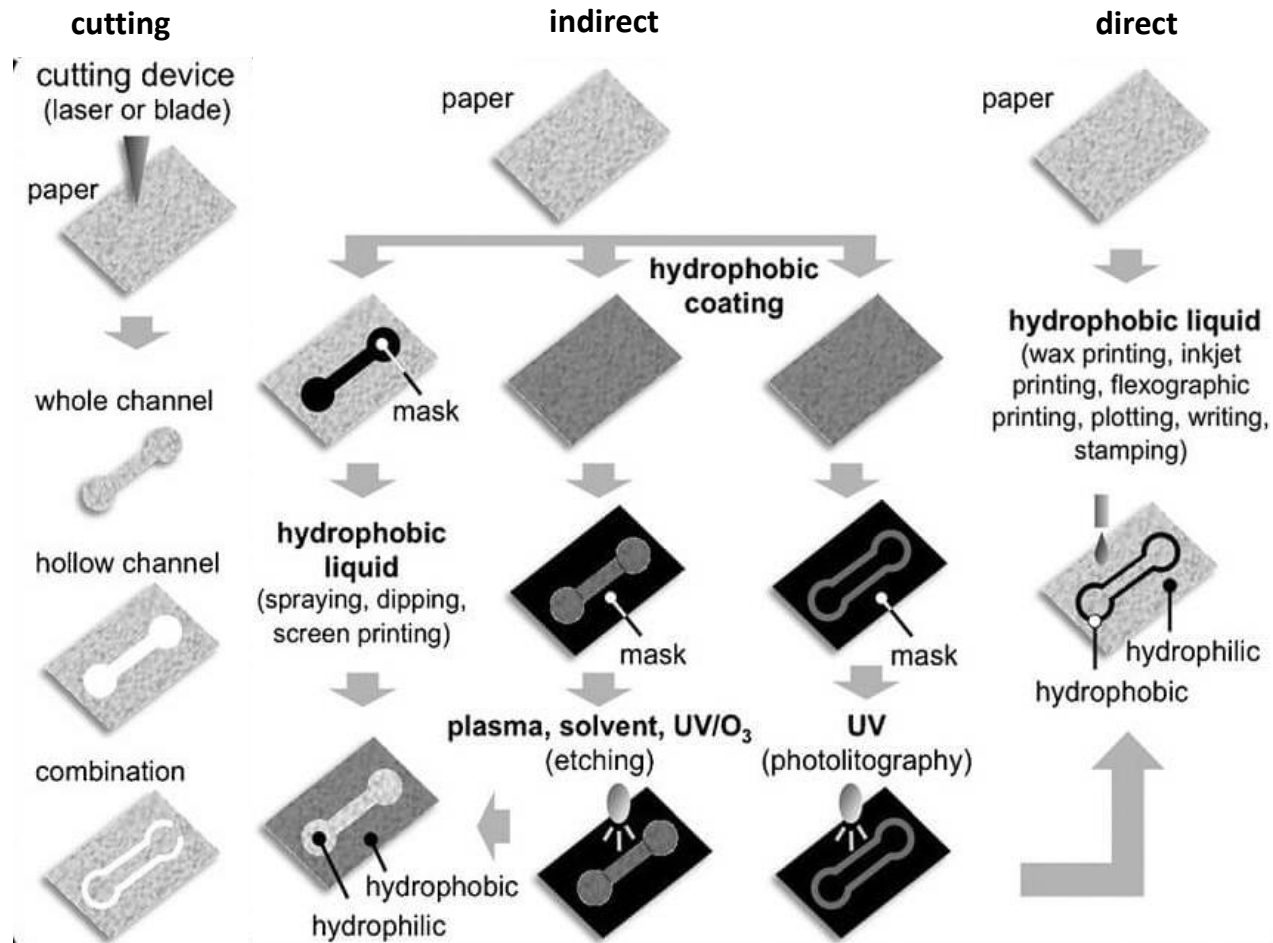


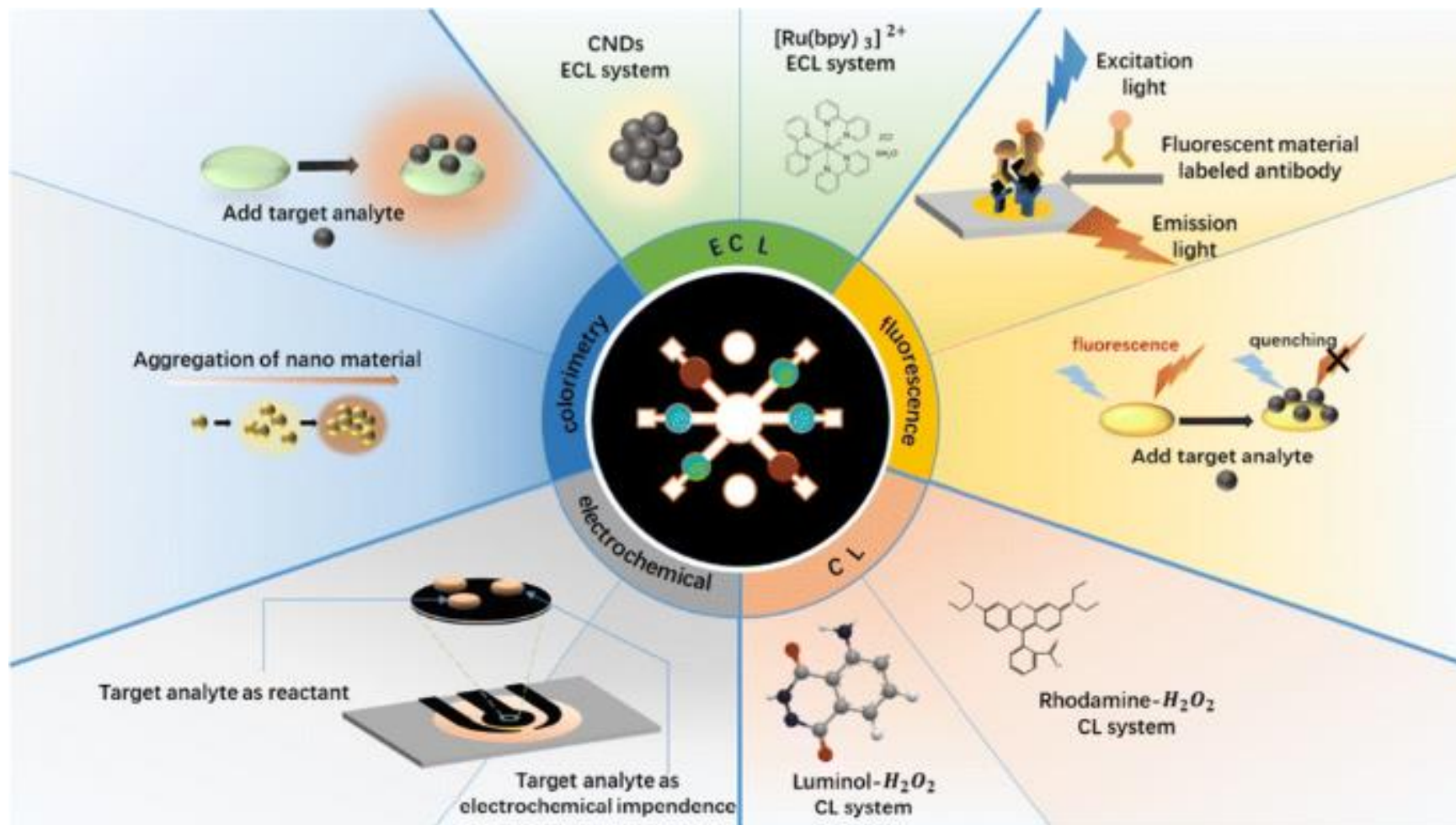
Portable potentiostat

ii) Electrochemical

Μέθοδοι για την κατασκευή καναλιών

Μέθοδοι για την κατασκευή καναλιών





Χρωματομετρία, ηλεκτροχημεία, χημειοφωταύγεια (CL), ηλεκτρο-χημειοφωταύγεια (ECL), και φθορισμομετρία.

Ταυτόχρονο χρωματομετρικός προσδιορισμός αντιοξειδωτικής ικανότητας, ανθοκυανών και φαινολικών/φλαβονοειδών συστατικών σε οίνους

Νέα κατηγορία διαγνωστικών συσκευών POC (point-of-care)

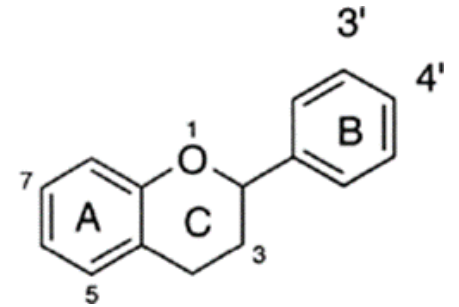
- Μεγάλη προσοχή της επιστημονικής κοινότητας έχει προσελκύσει την τελευταία δεκαετία
- Η ικανότητα του χαρτιού (και άλλων πορωδών υλικών) να απορροφά υγρά παρακάμπτει την ανάγκη για αντλίες και καθιστά τέτοιες συσκευές **φορητές, χαμηλού κόστους** και ιδανικές για χρήση σε περιπτώσεις μειωμένης διαθεσιμότητας οικονομικών πόρων
- και έχουν σχεδιαστεί ειδικά για χρήση σε αναπτυσσόμενες χώρες.

Αυτές οι συσκευές είναι γνωστές ως «**μικροροϊκές συσκευές ανάλυσης με βάση το χαρτί**» (**μPADs**) και είναι χαμηλού κόστους, αποτελεσματικές, αξιόπιστες και ταχείας παρακολούθησης



Φαινολικές ενώσεις στους οίνους

Οι φαινολικές ενώσεις ομαδοποιούνται σε δύο μεγάλες κατηγορίες.



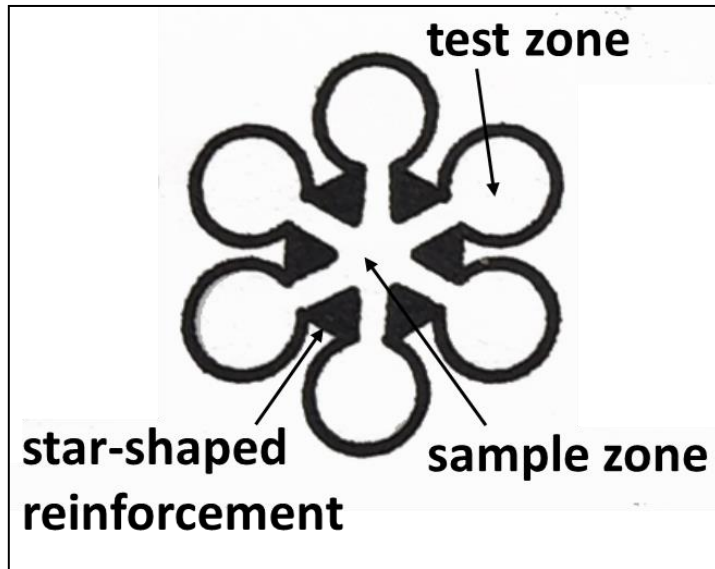
Φλαβονοειδή

Τα φλαβονοειδή αποτελούν την πλειοψηφία των φαινολών στο κόκκινο κρασί και προέρχονται από την εκχύλιση των φλοιών και των γιγάρτων των σταφυλιών κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ζύμωσης.

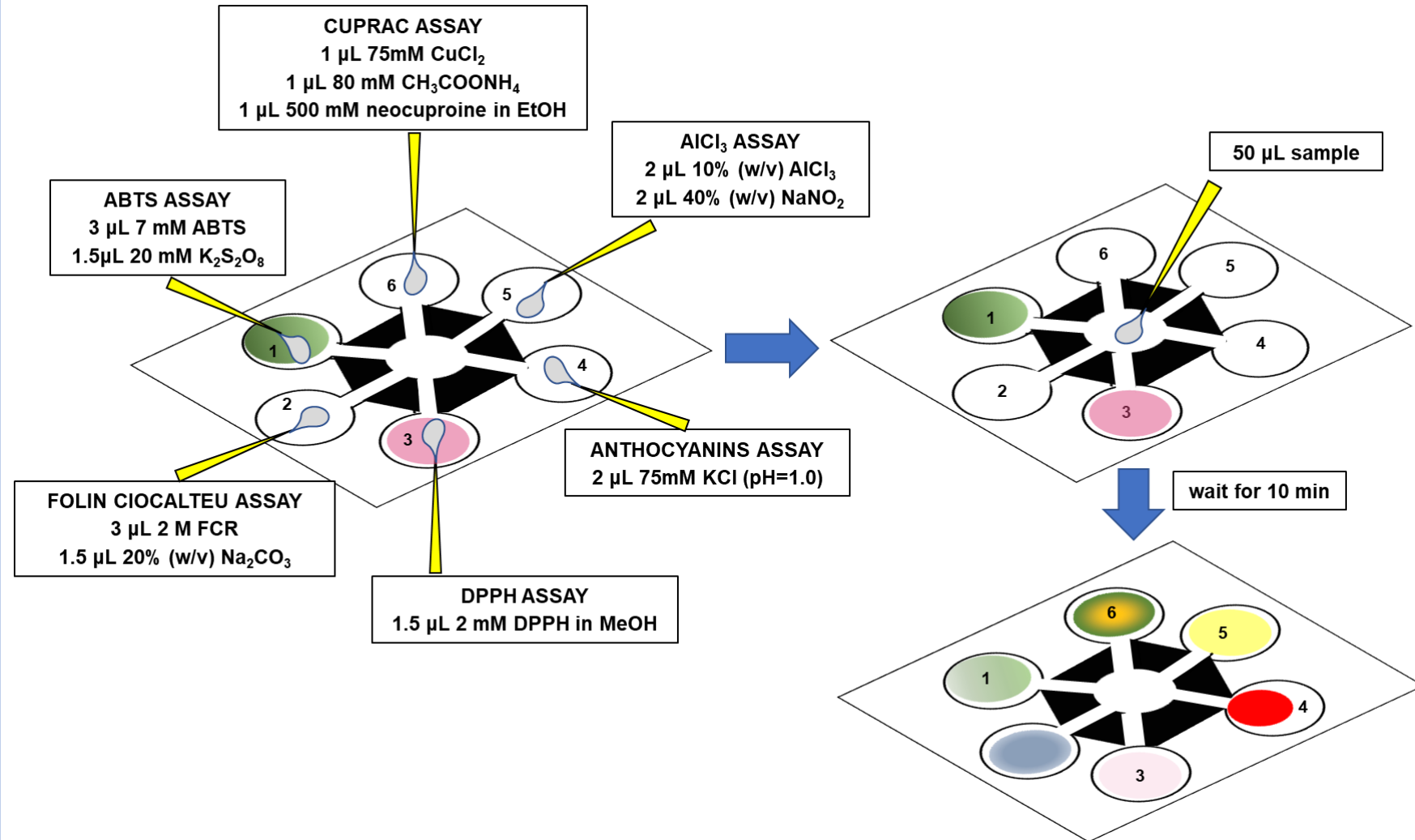
Μη φλαβονοειδή

- Το γαλλικό οξύ είναι ο πρόδρομος όλων των υδρολυόμενων τανινών και θεωρείται το σημαντικότερο φαινολικό οξύ στον κόκκινο οίνο με συγκέντρωση περίπου 70 mg/L, ενώ τα επίπεδα μπορούν να φτάσουν τα 10 mg/L σε λευκό κρασί.

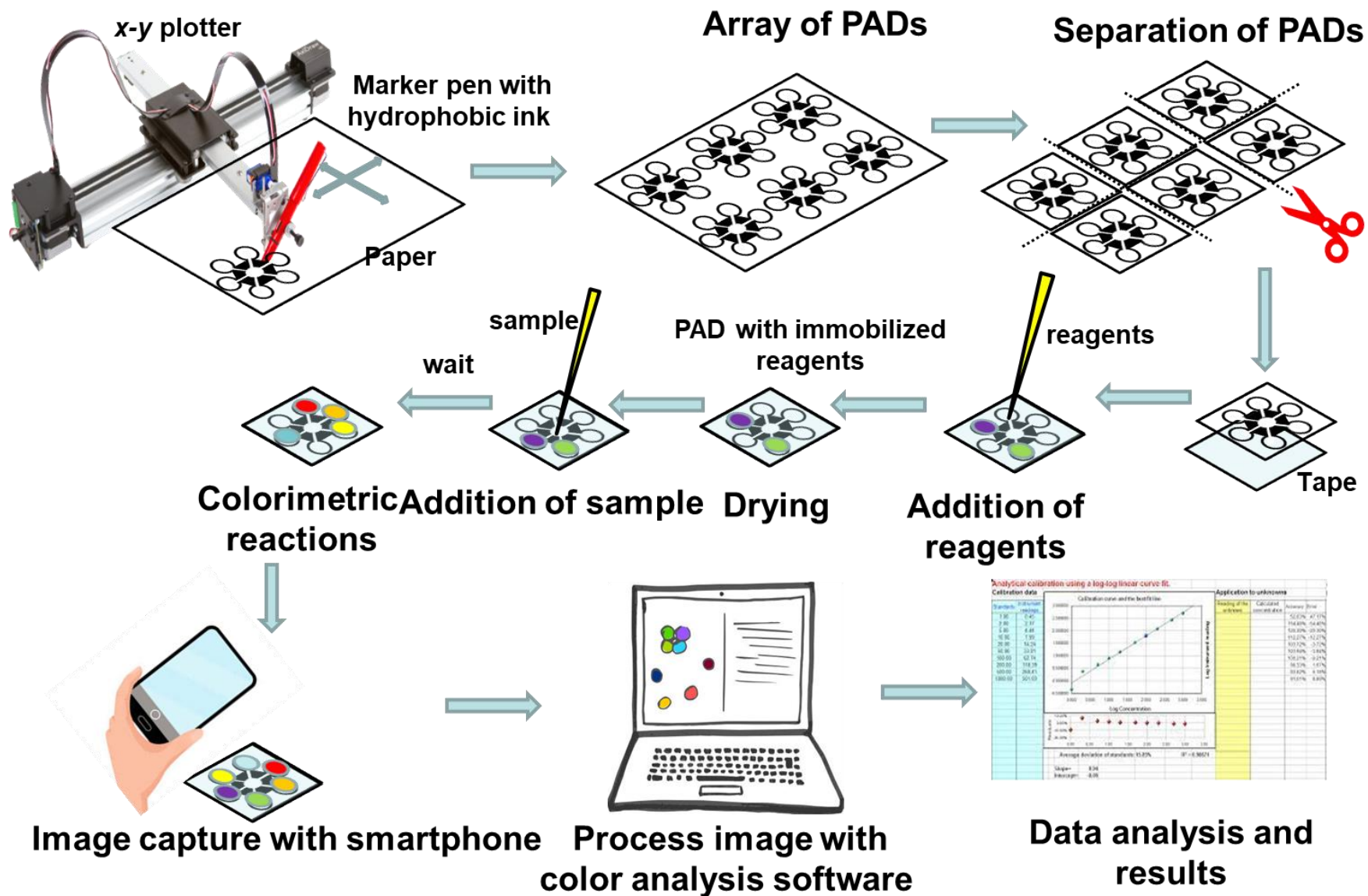
PADs για τον προσδιορισμό της αντιοξειδωτικής ικανότητας σε δείγμα οίνου



PAD με 6 ζώνες ανίχνευσης, σχεδιασμένο με υδρόφοβο μαρκαδόρο με χρήση x-y plotter σε επιφάνεια χάρτου.

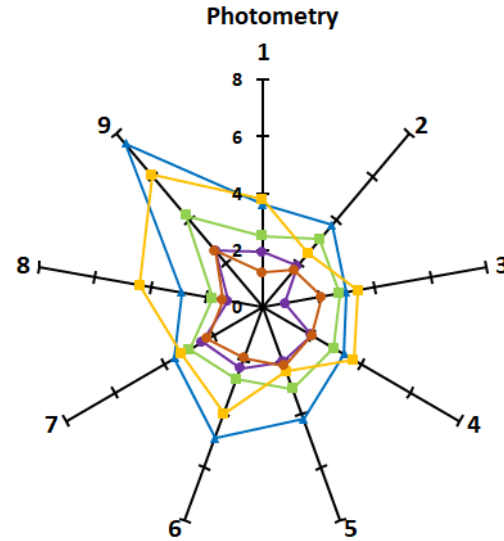
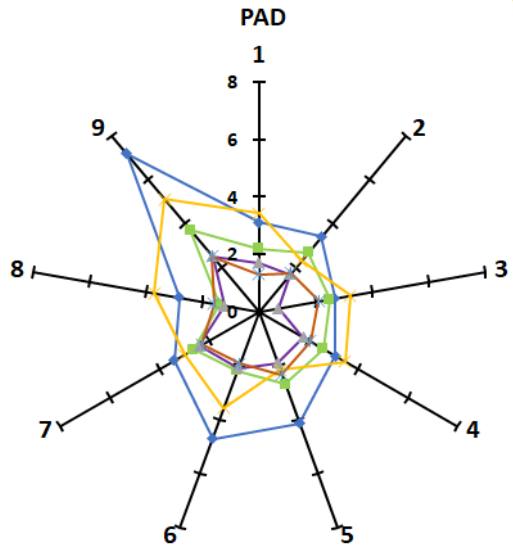


Πειραματική πορεία



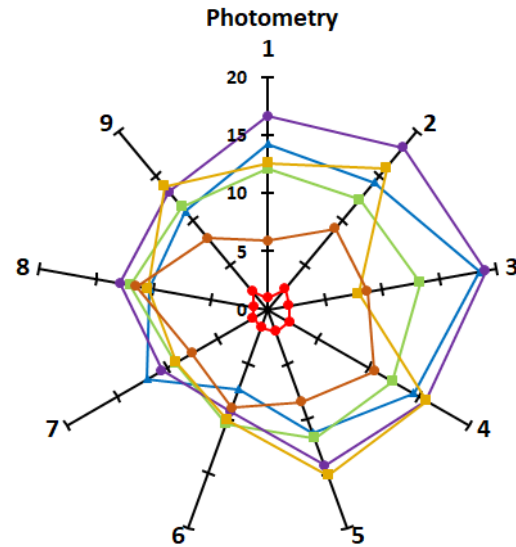
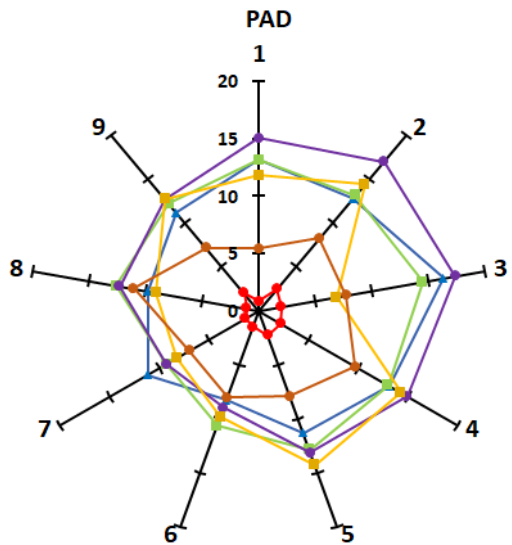
Ανάλυση Αποτελεσμάτων

(a)



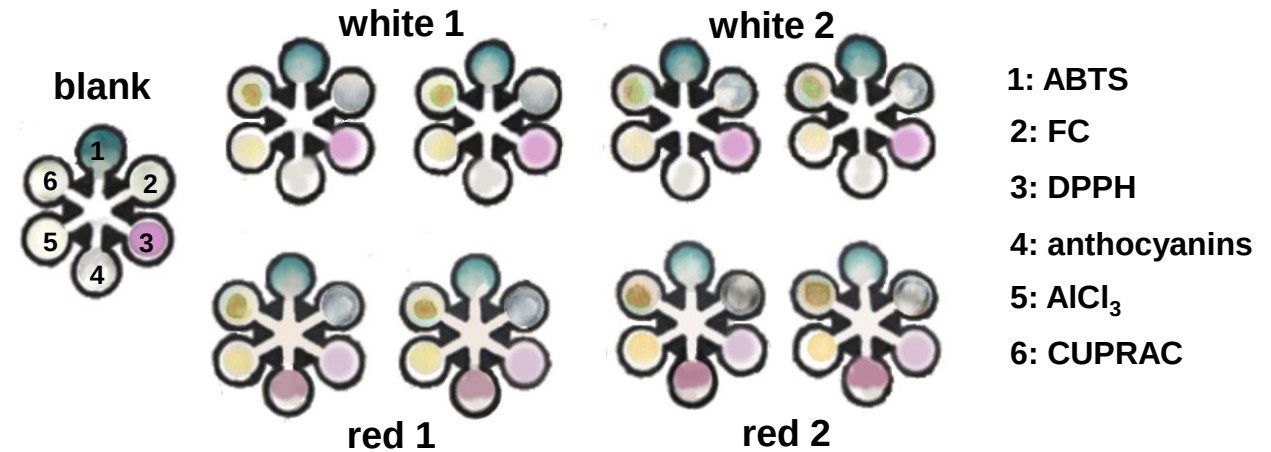
Διαγράμματα τύπου «αράχνης» για την αποτύπωση του «δακτυλικού αποτυπώματος» διαφορετικών οίνων και συγκριτική μελέτη με την μέθοδο την μέθοδο της φωτομετρίας

(b)



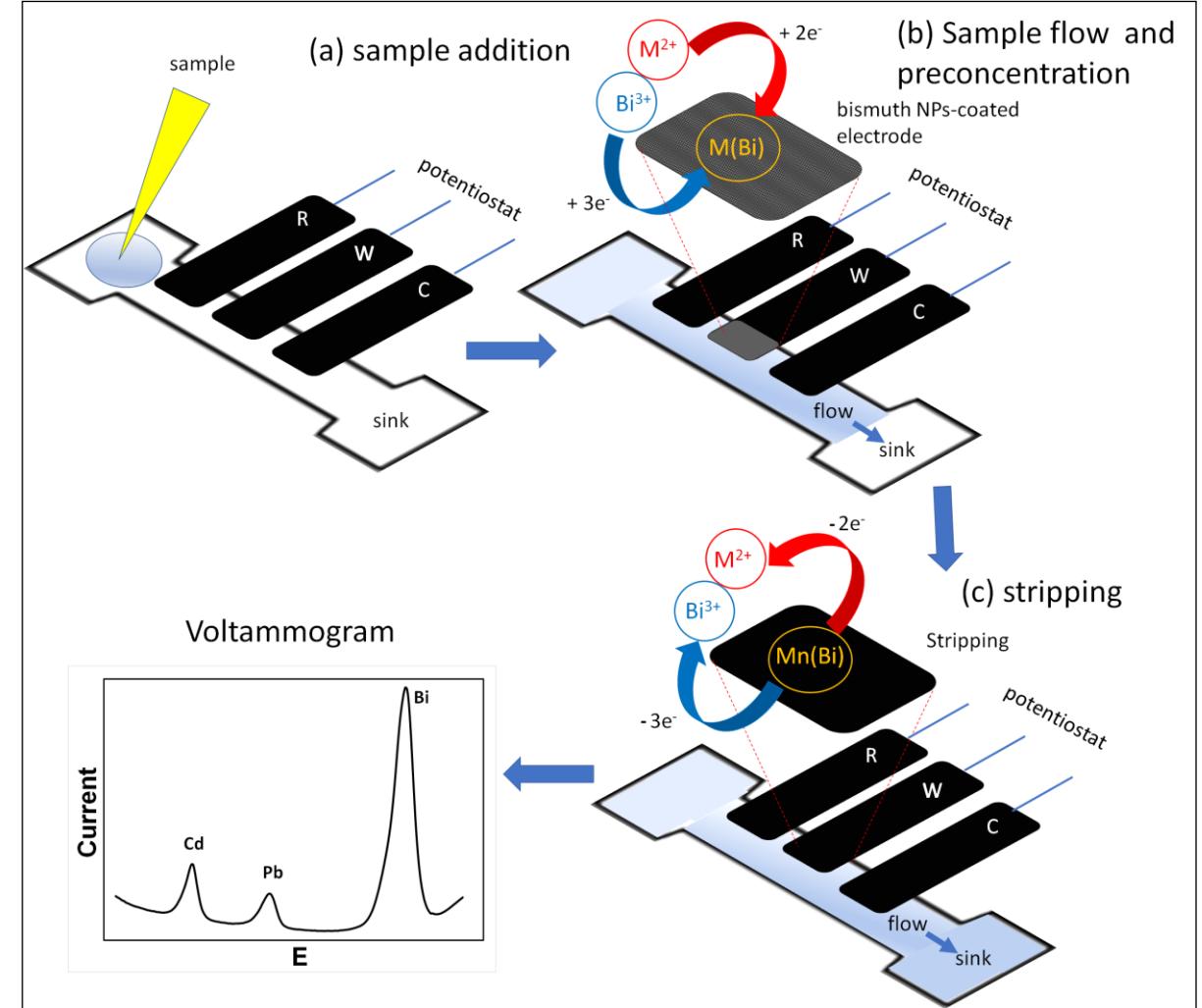
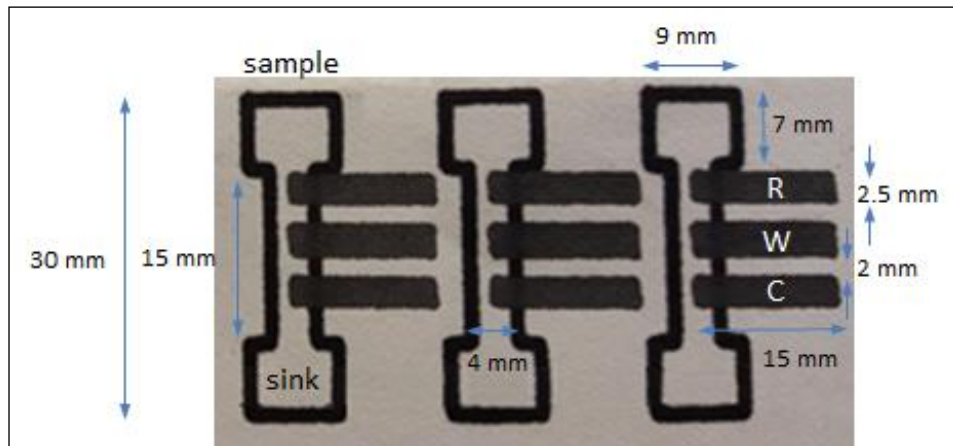
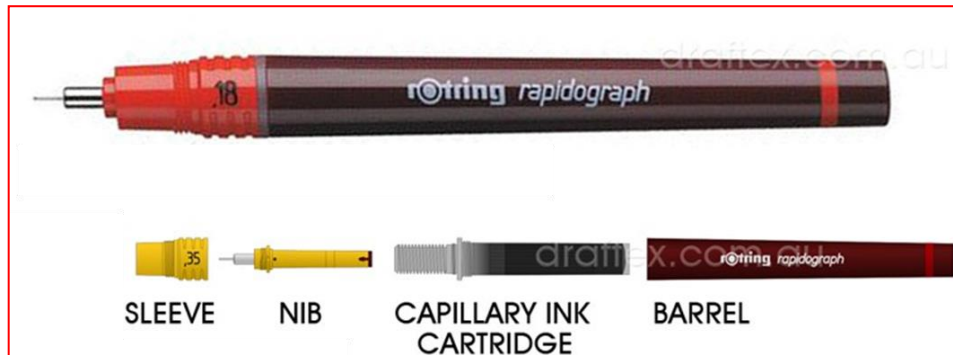
— FCR — ABTS — DPPH — ACl3 — CUPRAC — Anthocyanins

Ανάλυση 4 δειγμάτων οίνου



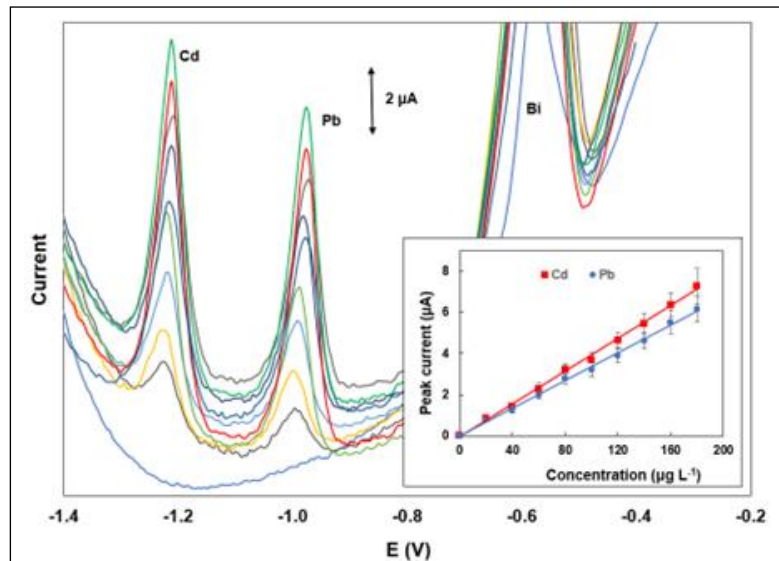
Κατασκευή ePADs και πρωτόκολλο για την ανίχνευση Καδμίου και Μολύβδου

Αποτύπωση ηλεκτροδίων από αγώγιμο μελάνι στο εργαστήριο

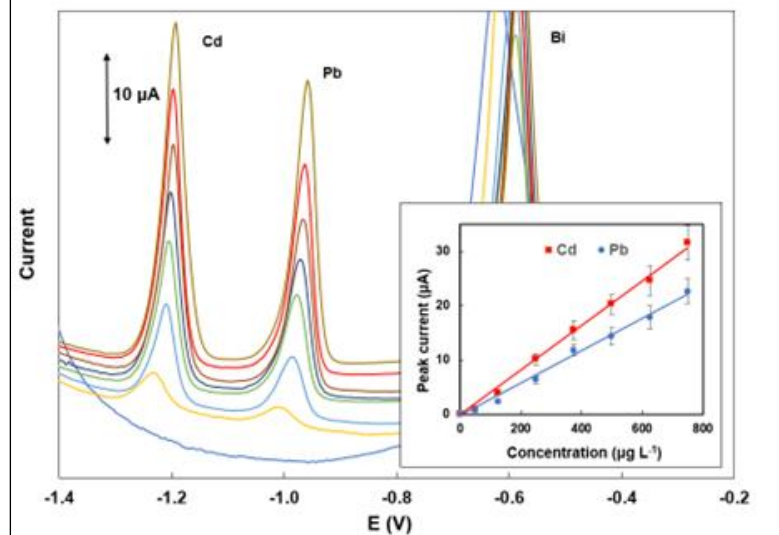


Ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία

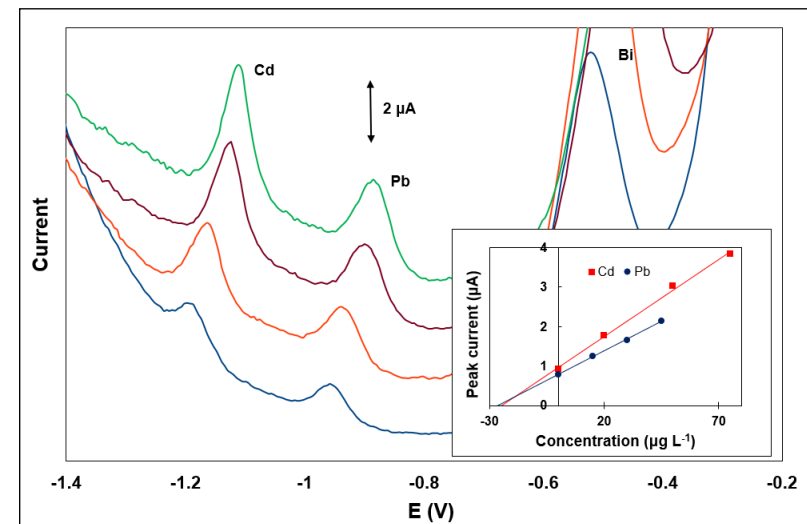
Βαθμονόμηση σε
χαμηλές
συγκεντρώσεις



Βαθμονόμηση σε
υψηλές
συγκεντρώσεις



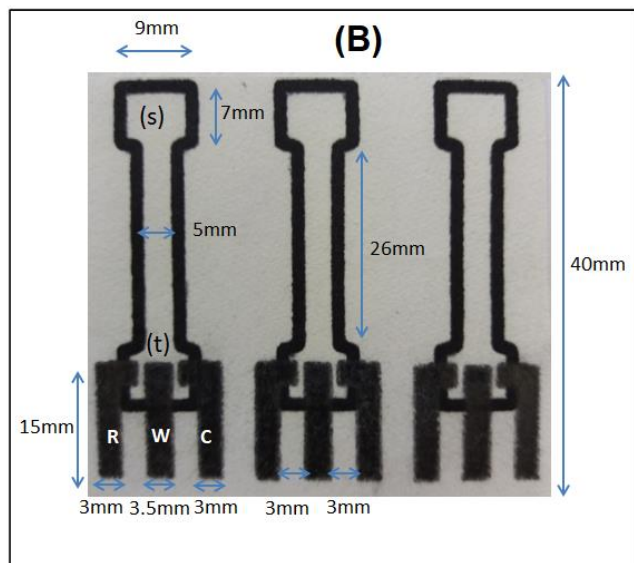
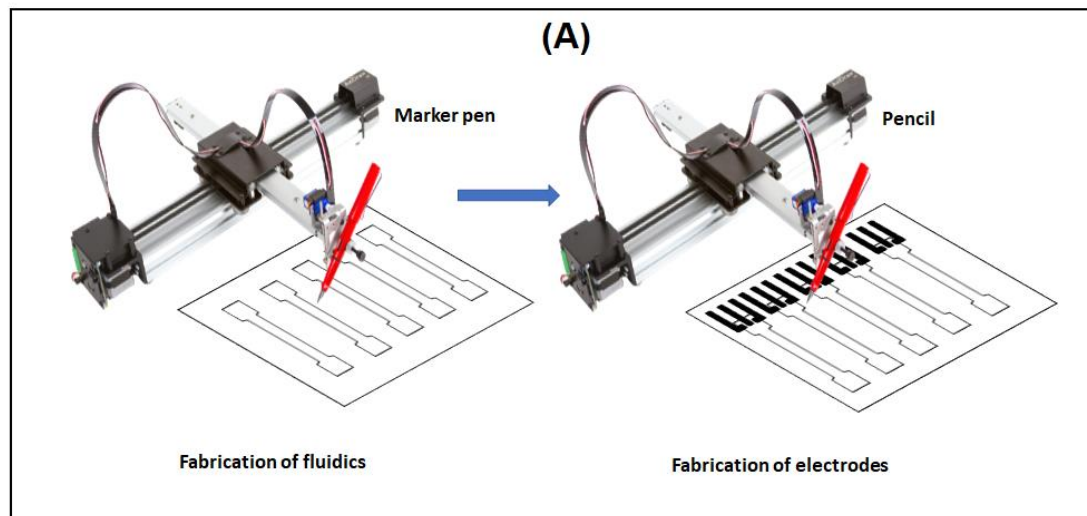
RSD ~ 15 %
LODs ~ 5 μg L⁻¹



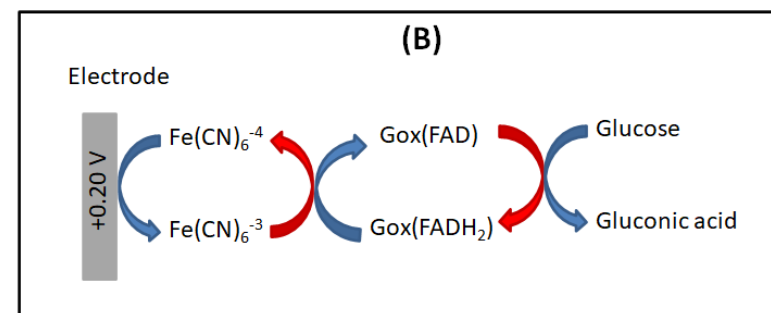
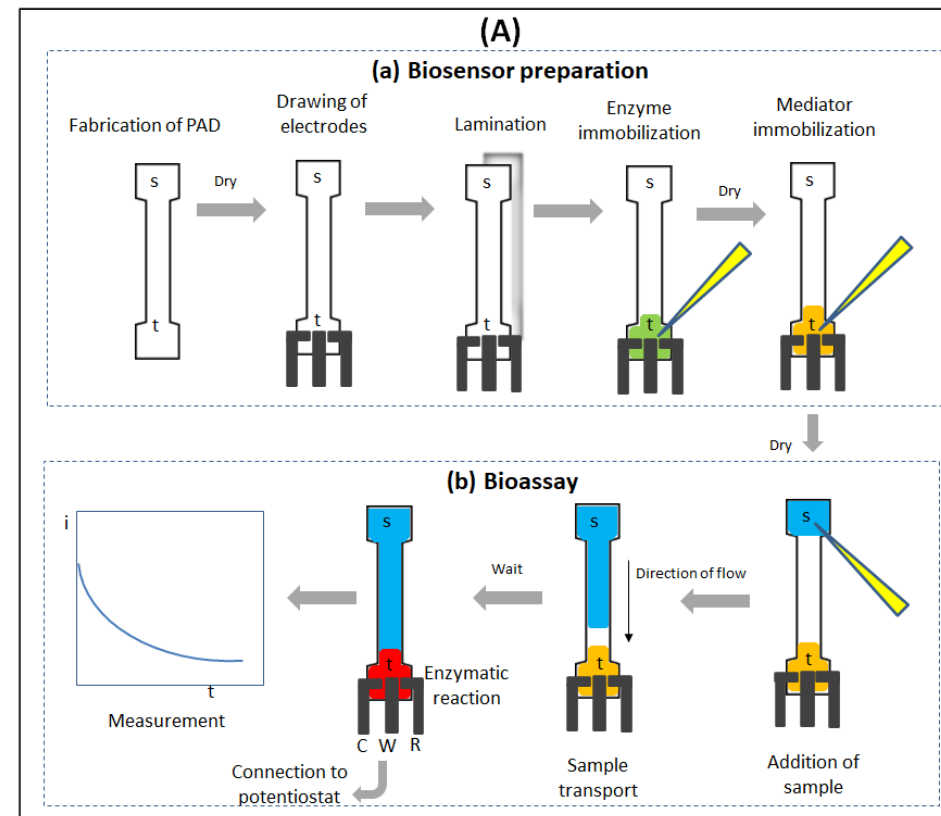
Ανάλυση σε δείγματα ψαροτροφής με
τη μέθοδο της σταθερής προσθήκης

ePADs για την ανίχνευση γλυκόζης σε τρόφιμα

Κατασκευή ePAD



Πρωτόκολλο ενζυμικής ανίχνευσης



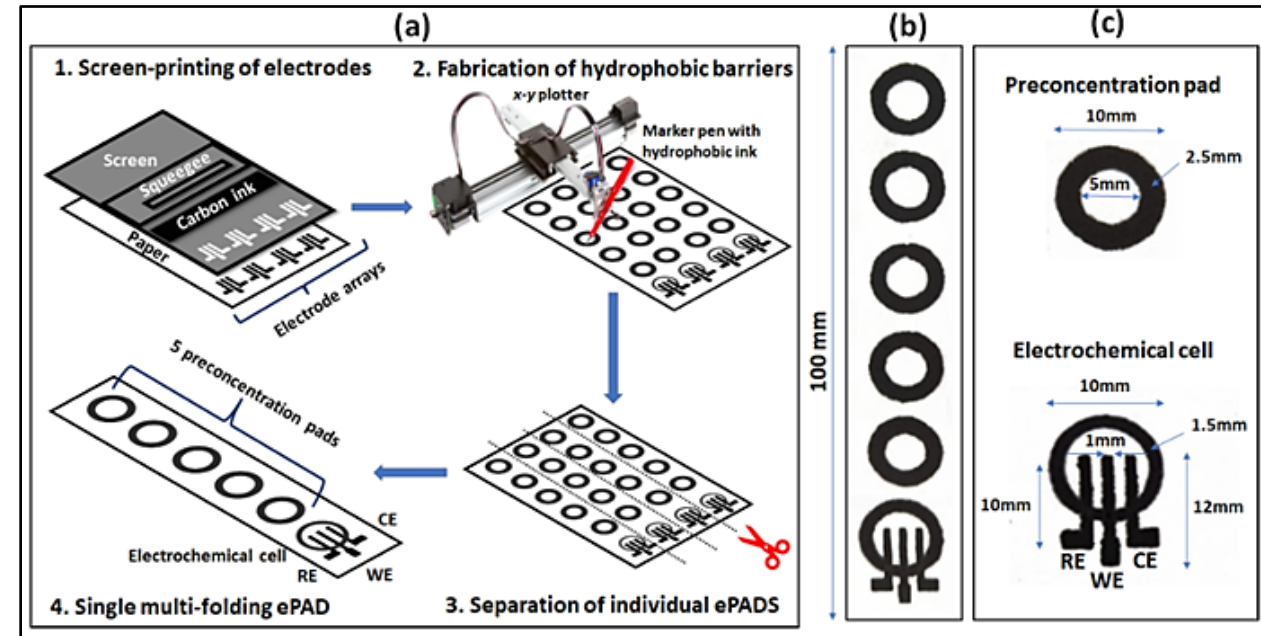
Κατασκευή ePADs για ταυτόχρονο προσδιορισμό ιόντων

Αποτύπωση διάταξης ηλεκτροδίων

- **Αρχική στρώση:** Μελάνι γραφίτη αποτυπώθηκε απευθείας στο υπόστρωμα χάρτου (3 ηλεκτρόδια).
- **Τροποποίηση ηλεκτροδίου εργασίας:** Δεύτερη στρώση μελάνης γραφίτη που περιείχε 6% (w/w) κιτρικό βισμούθιο εκτυπώθηκε πάνω από το ηλεκτρόδιο εργασίας.
- **Θέρμανση:** 90°C για 5 λεπτά χρησιμοποιώντας σύστημα υπέρυθρης θέρμανσης (LittleRed-X2, VASTEX).

Δημιουργία ρευστονικού καναλιού

- **Σχεδίαση:** με ανεξίτηλο μαρκαδόρο σε plotter με ταχύτητα 0.76 cm s⁻¹.
- **Ξήρανση:** για 5 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης.
- **Κοπή:** Το χαρτί κόπηκε με ψαλίδι για να διαχωριστεί σε επιμέρους πολύ-πτυσσόμενες ePADs.



- (a) Κατασκευή των αναδιπλούμενων ePADs;
(b) Φωτογραφία ενός μεμονωμένου αναδιπλούμενου ePAD;
(c) Διαστάσεις του ePAD (WE είναι το ηλεκτρόδιο εργασίας, RE αναφοράς, CE βοηθητικό).

Πειραματική πορεία

Εφαρμογή Δείγματος

Σε 5 PAD προσυγκέντρωσης 20 μL δείγματος,
Ξήρανση και επανάληψη της διαδικασίας.

Αναδίπλωση

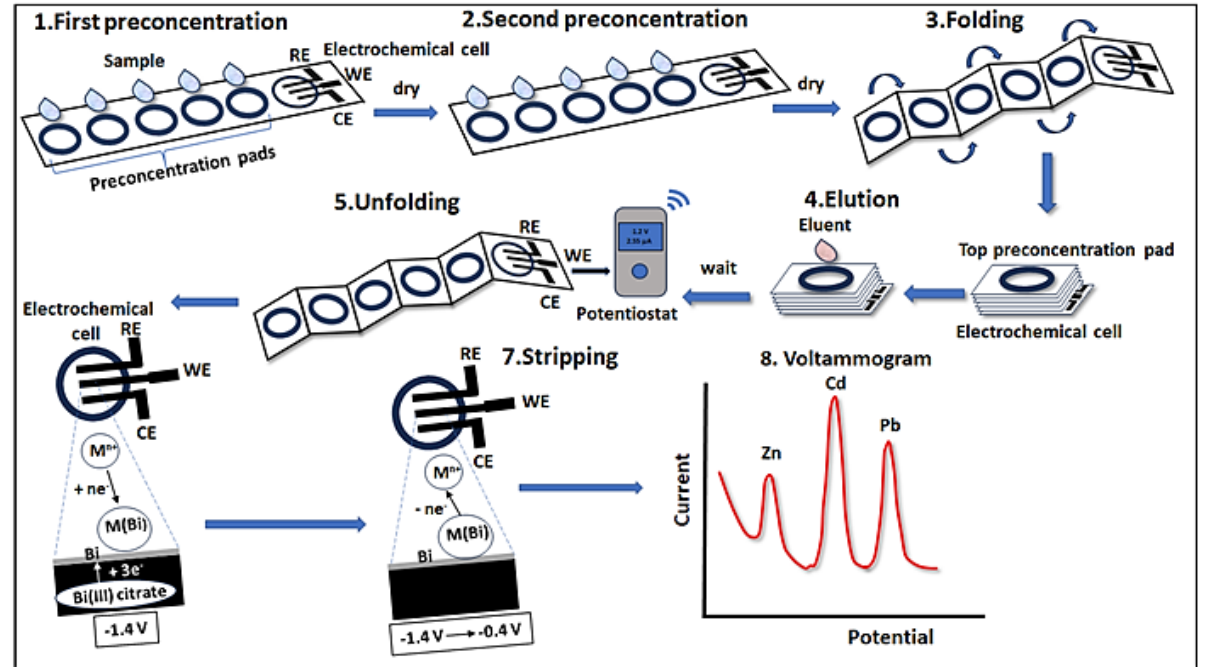
Διπλώθηκαν πάνω από την ηλεκτροχημική κυψελίδα,
Προστέθηκαν 40 μL ρυθμιστικού διαλύματος οξικού
(0.1 M, pH 4.5).

Έκλουση

Κάθετης ροής, για 30 δευτερόλεπτα.

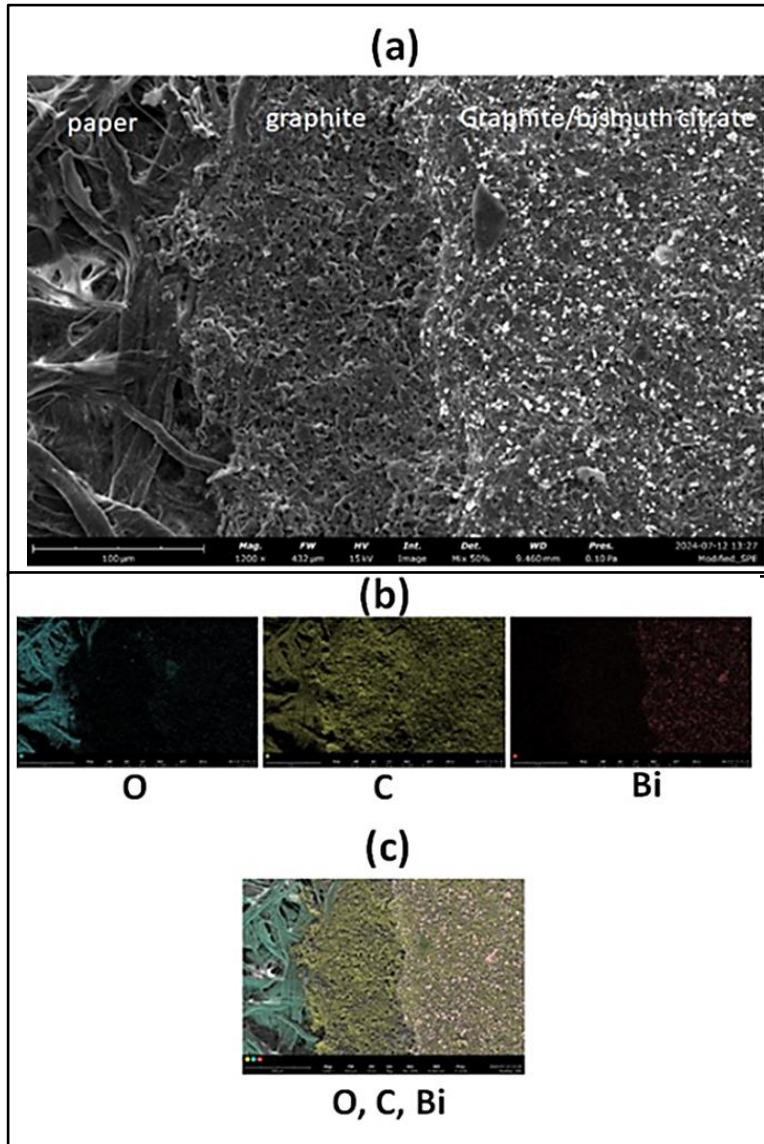
Ηλεκτροχημική μέτρηση

Ξεδίπλωση ePAD,
Σύνδεση ηλεκτροδίων με φορητό ποτενσιοστάτη,
Μέτρηση.

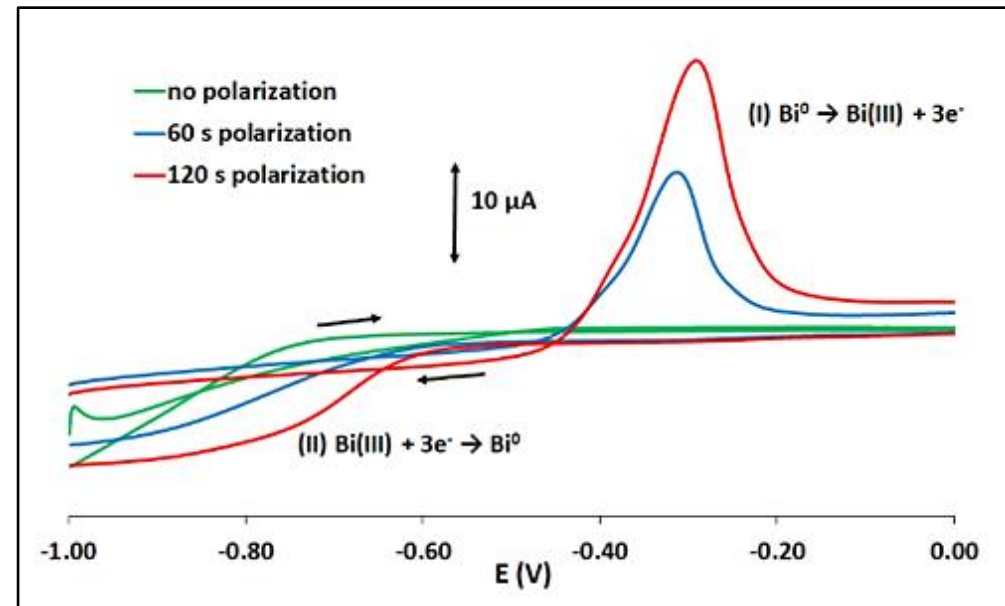


M: μέταλλα, M(Bi): αμάλγαμα μετάλλων με βισμούθιο
WE: ηλεκτρόδιο εργασίας, RE: αναφοράς, CE: βοηθητικό).

Χαρακτηρισμός επιφάνειας ePAD



- (a) Εικόνα SEM στην διεπιφάνεια μεταξύ του υποστρώματος χαρτιού και του ηλεκτροδίου εργασίας του ePAD,
(b) Χαρτογραφήσεις EDX για O, C και Bi στις διαφορετικές περιοχές της επιφάνειας,
(c) Επικαλυμμένες χαρτογραφήσεις EDX για O, C και Bi στη διεπιφάνεια.



CVs σε 0.1 mol L^{-1} ρυθμιστικό διάλυμα οξικών (pH 4.5) μετά από διαφορετικούς χρόνους πόλωσης στο -1.4 V .

Συγκριτική μελέτη

Επικάλυψη με Βισμούθιο

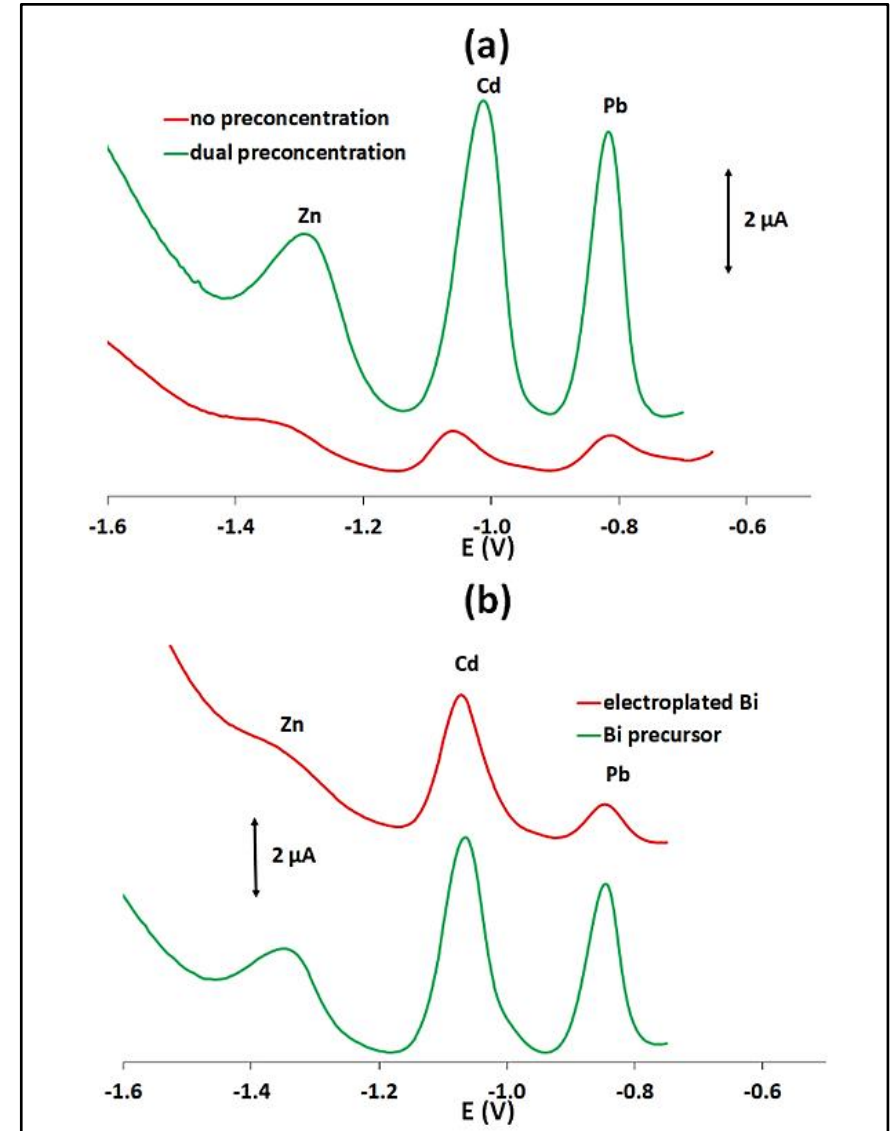
Χρησιμοποιήθηκε μη τροποποιημένο ηλεκτρόδιο άνθρακα με 50 μL διαλύματος Bi(III) (20 mg/L), με ξήρανση στον αέρα.

Χωρίς Διπλή Προσυγκέντρωση

Το δείγμα προστέθηκε απευθείας στην ηλεκτροχημική κυψέλη, προστέθηκε ρυθμιστικό διάλυμα και ακολούθησαν τα ίδια ηλεκτροχημικά βήματα.

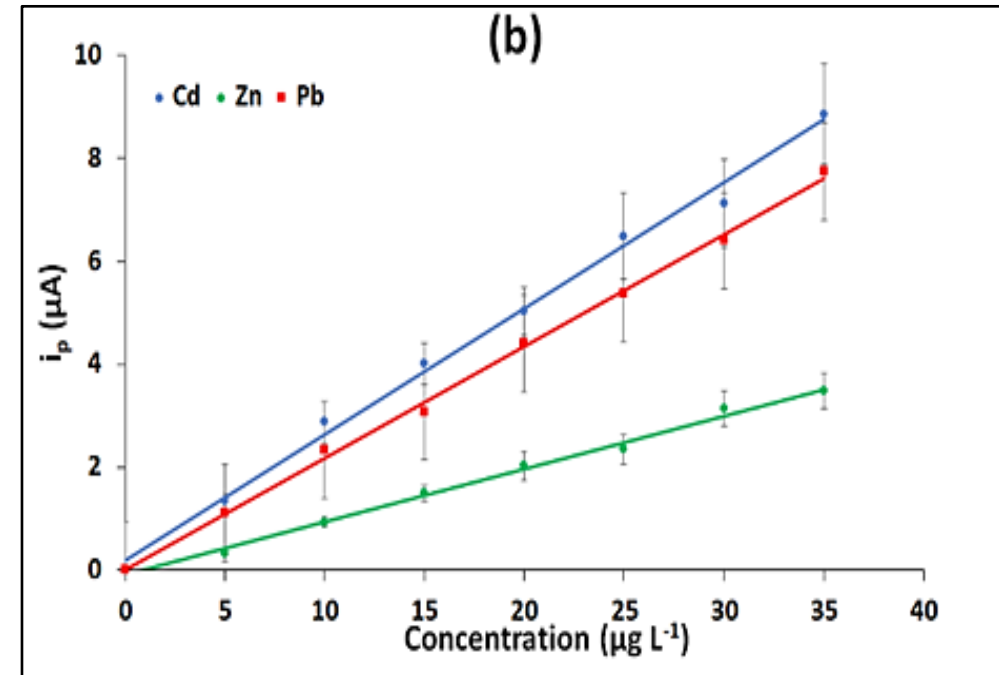
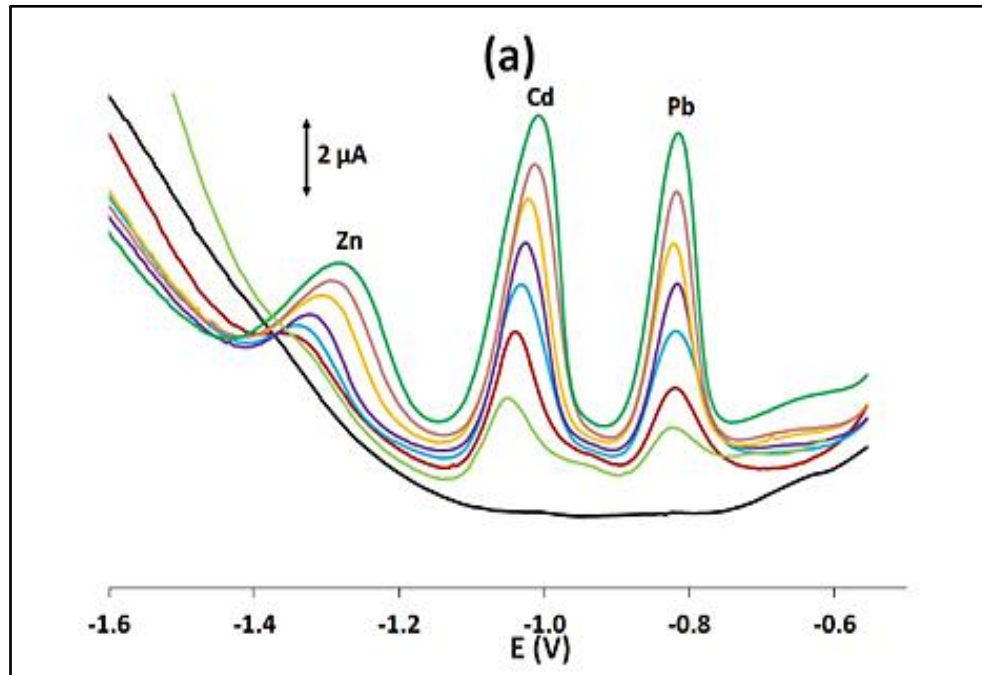
Σχήμα: Σύγκριση των βολταμμογραφημάτων ενός διαλύματος που περιέχει 20 mg L^{-1} μετάλλων.

(a) με διπλή προσυγκέντρωση και χωρίς προσυγκέντρωση, (b) χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρόδιο εργασίας τροποποιημένο με κιτρικό βισμούθιο και ένα ηλεκτρόδιο εργασίας επικαλυμμένο με βισμούθιο.



Καμπύλη Βαθμονόμησης

Βολταμετρία τετραγωνικού παλμού (SWV) από -1.4 V έως -0.4 V (50 Hz, παλμός 25 mV, βήμα 4 mV) για οξείδωση των μετάλλων.

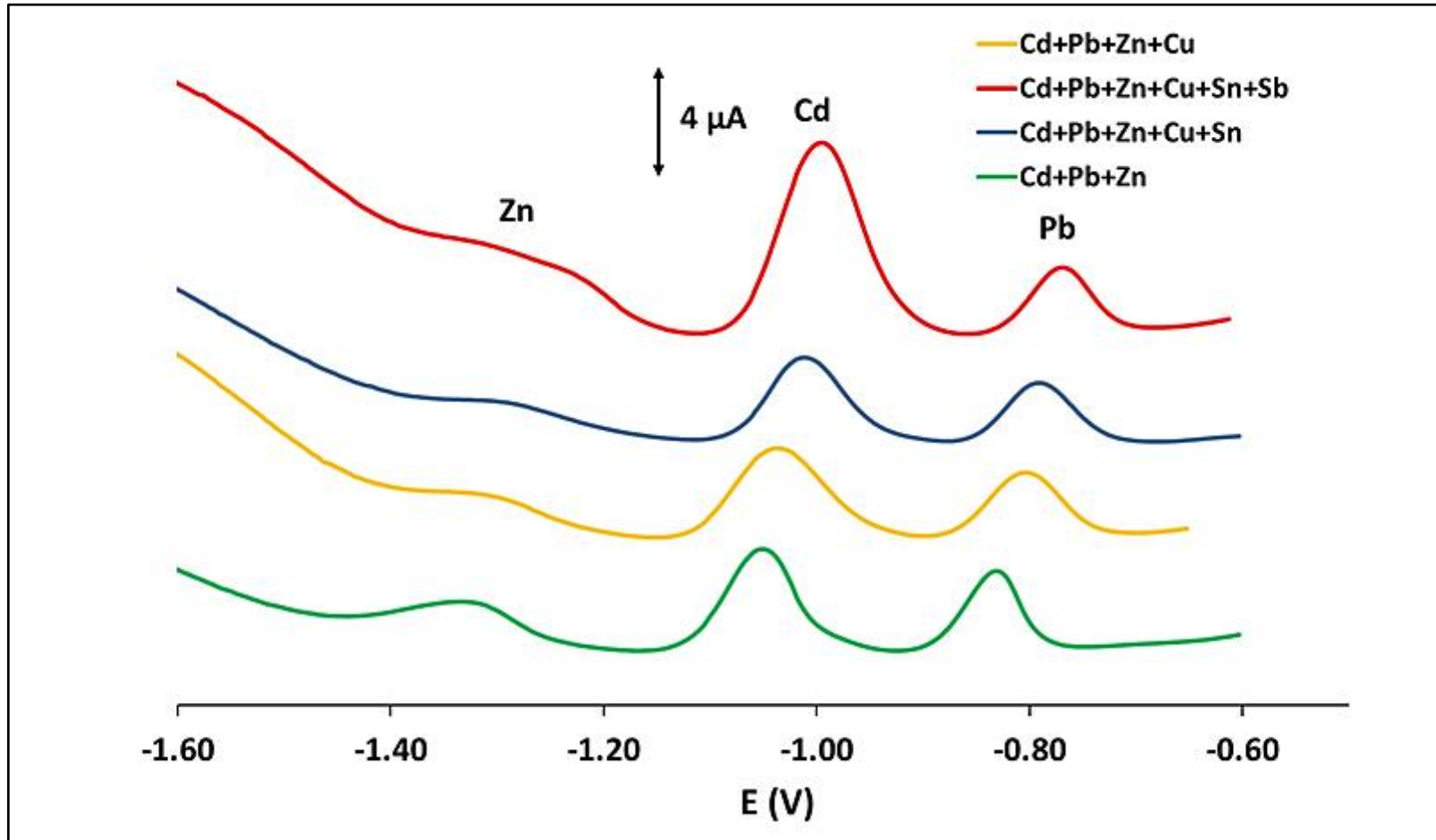


(a) Βολταμογραφήματα και (b) καμπύλες αναφοράς μετάλλων 0-35 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($n=3$).

Όρια Ανίχνευσης (LODs): **Cd(II): 0,9 $\mu\text{g/L}$, Pb(II): 0,6 $\mu\text{g/L}$, Zn(II): 2,7 $\mu\text{g/L}$.**

Επαναληψιμότητα: 9% έως 16% μεταβλητότητα.

Μελέτη παρεμποδίσεων

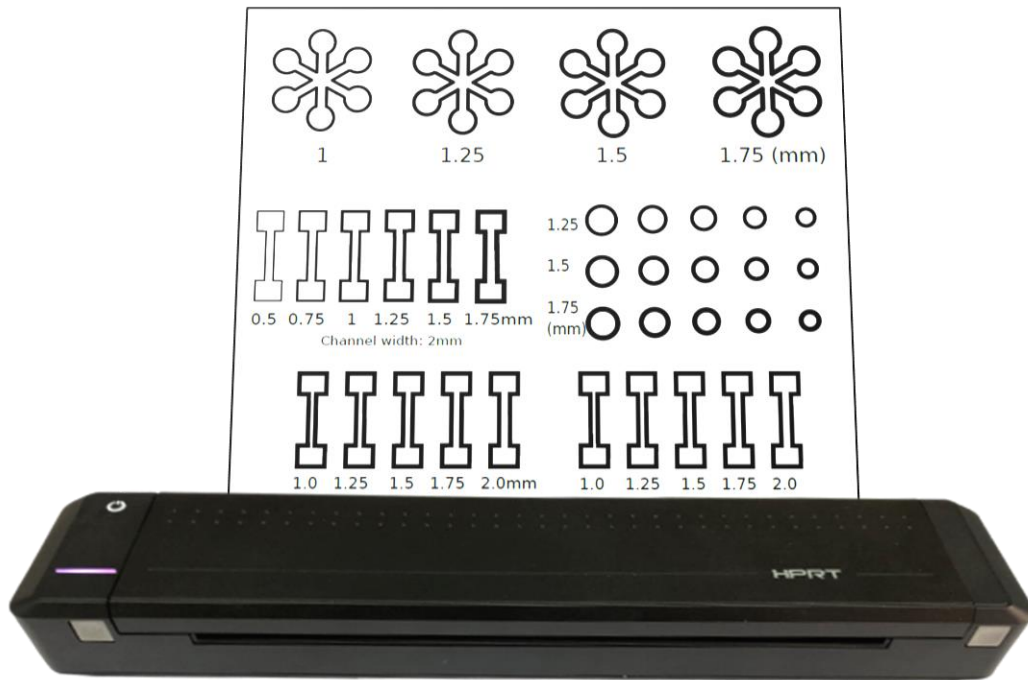


Βολταμογραφήματα διαλυμάτων που περιέχουν $15 \mu\text{g L}^{-1}$ Zn(II), Cd(II) και Pb(II) παρουσία $60 \mu\text{g L}^{-1}$ διαφόρων μετάλλων που δυνητικά παρεμποδίζουν την ανάλυση.

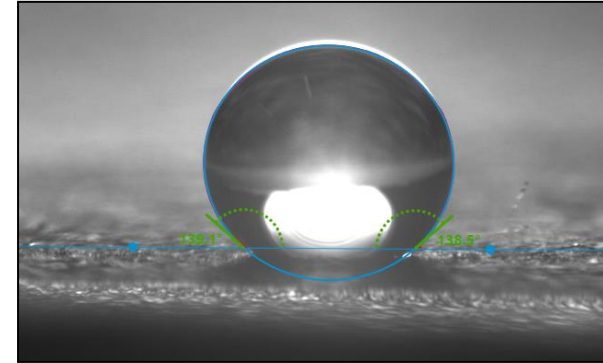
Αναλυτικές διατάξεις χάρτου κατασκευασμένες με τη χρήση θερμικής αποτύπωσης

Τα θειοκυανικά αποτελούν έναν βιοδείκτη για το κάπνισμα και για περιβάλλοντα όπου υπάρχει έκθεση σε καπνό τσιγάρου.

Αποτύπωση ρευστονικών καναλιών με χρήση φορητού θερμικού εκτυπωτή

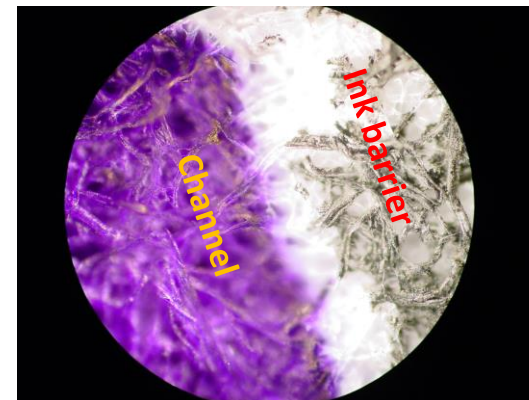


Υδροφοβικότητα

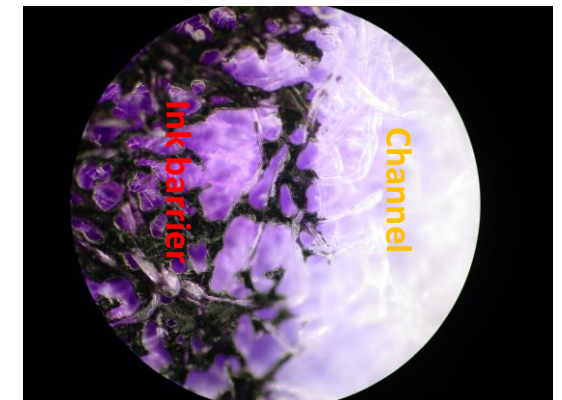


Γωνία επαφής: 138.5°-139.1°

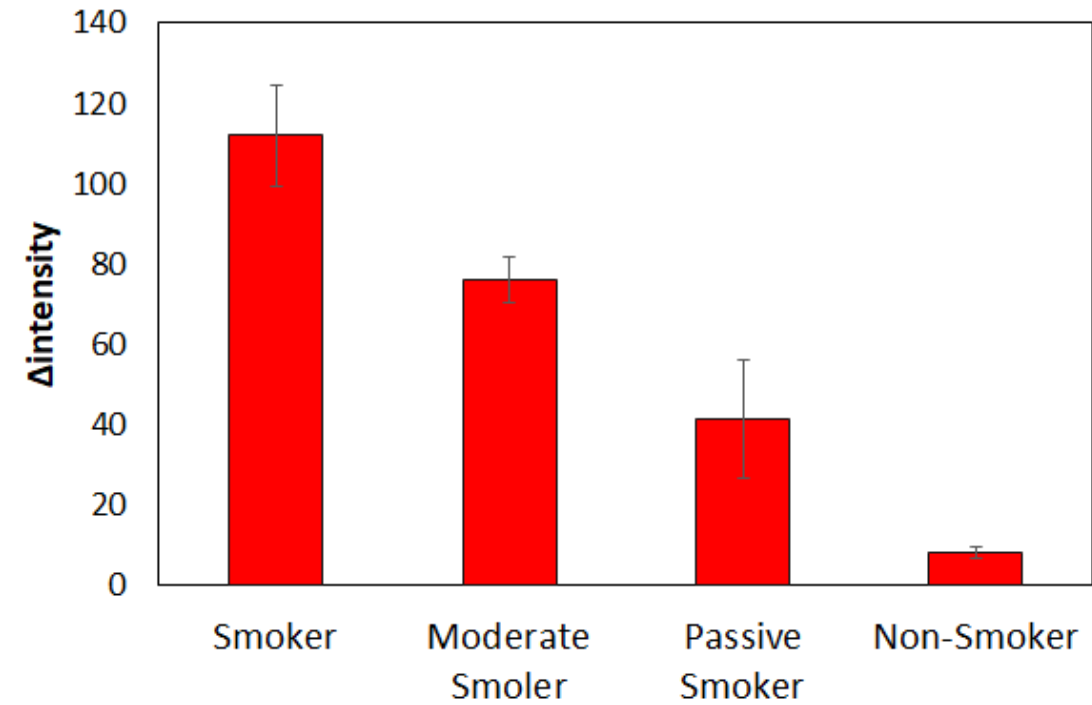
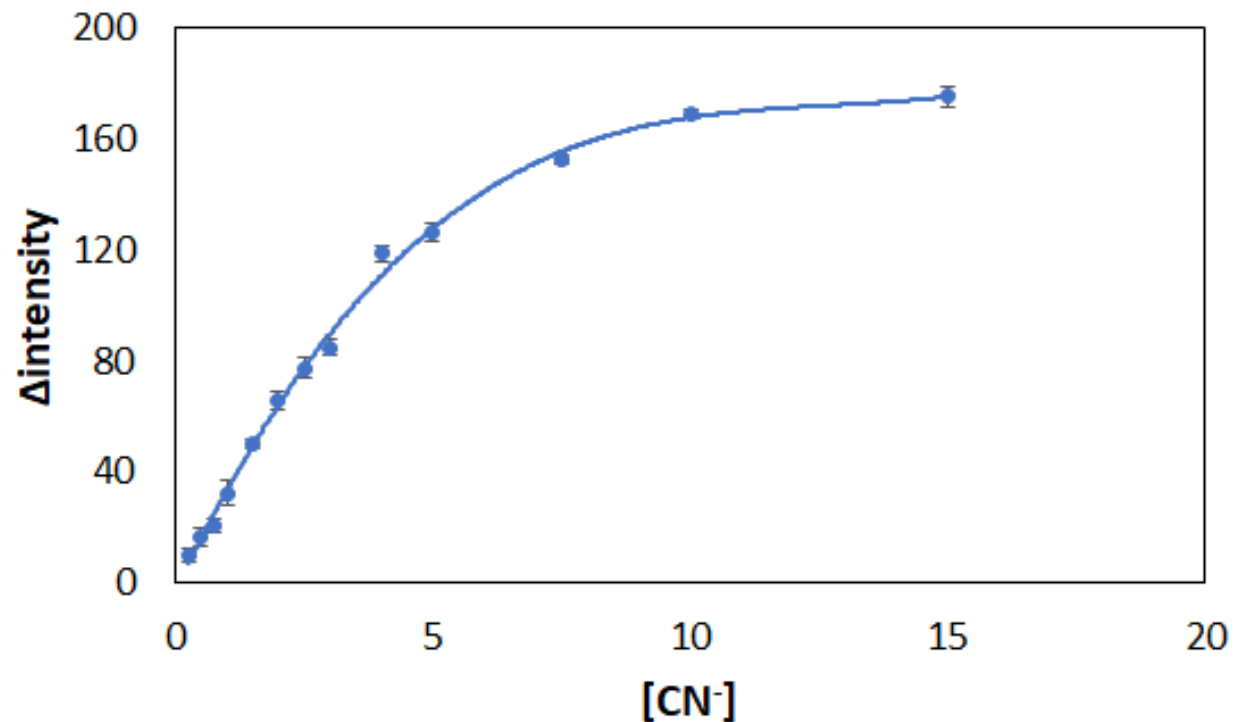
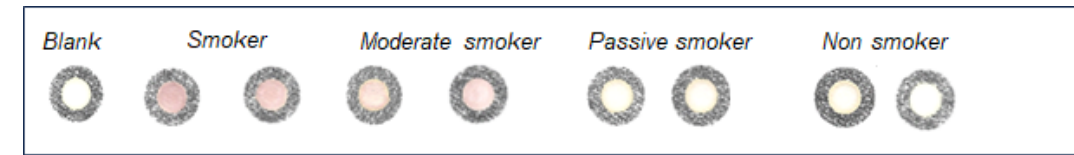
Με θέρμανση



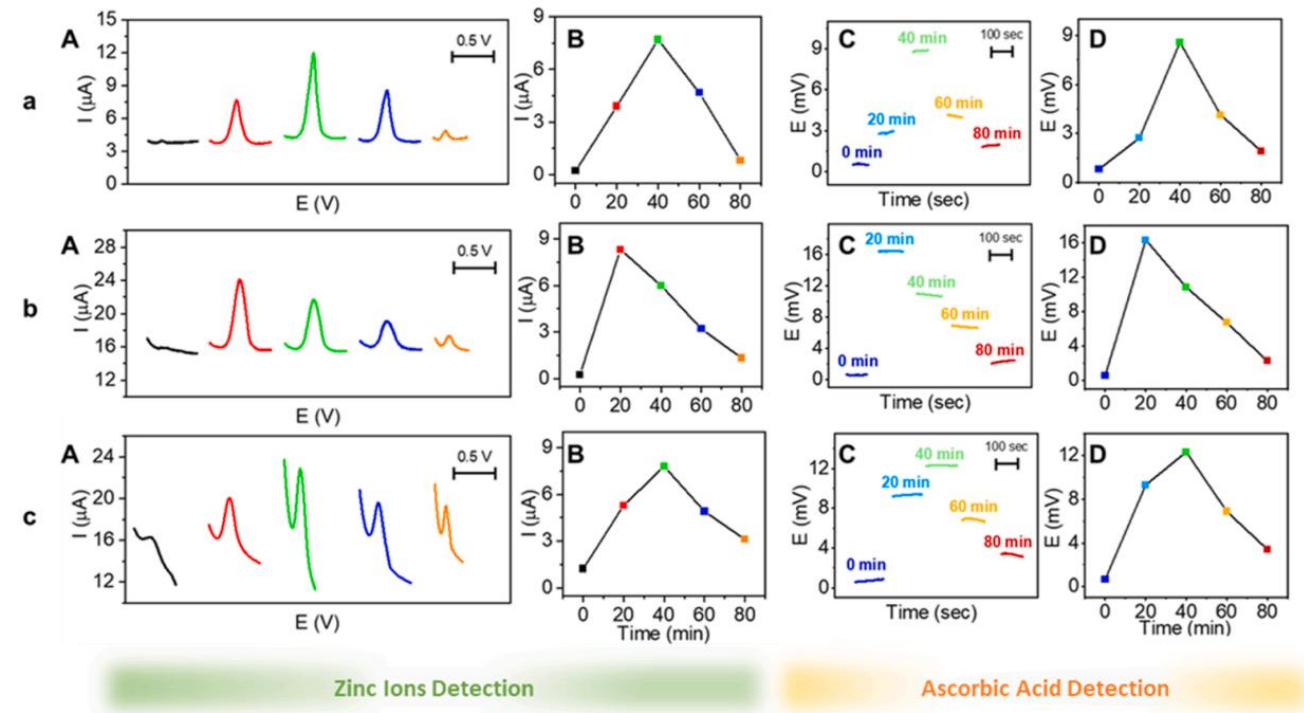
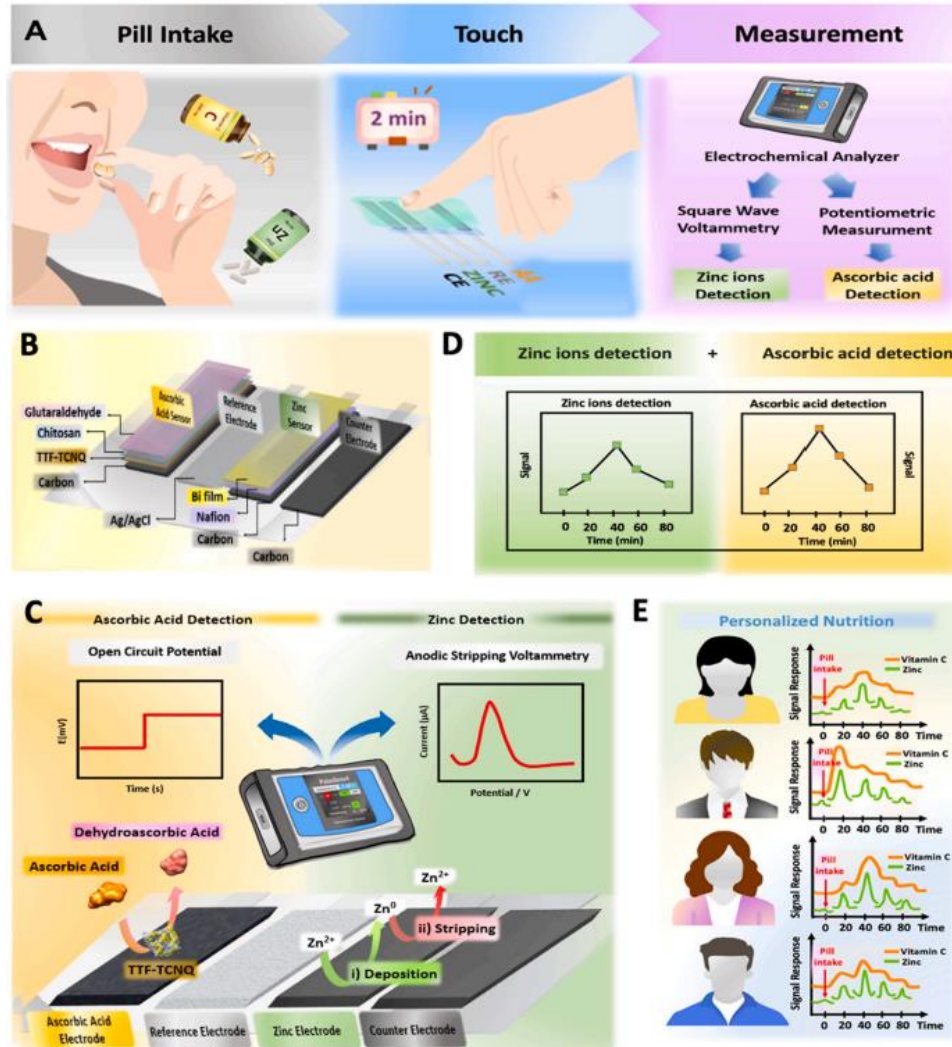
Χωρίς θέρμανση



Καμπύλη αναφοράς και εφαρμογή σε δείγματα σιέλου



Κατασκευή αισθητήρα αφής για μέτρηση της απορρόφησης Ασκορβικού οξέος (Βιταμίνη C) και ψευδαργύρου στον ιδρώτα σε πραγματικό χρόνο



Ανάλυση SWOT των φορητών αισθητήρων

Strengths

Κόστος-αποτελεσματικότητα
μειώνοντας το κόστος ανάλυσης.

Φορητότητα

Ελαφριά, ευέλικτα και εύκολα απορρίψιμα.

Ελάχιστος όγκος δείγματος
κατάλληλα για εφαρμογές με περιορισμένη διαθεσιμότητα δείγματος.

Ευκολία χρήσης
χρήση από μη εξειδικευμένο προσωπικό.

Opportunities

Επέκταση σε νέες εφαρμογές
περιβαλλοντική παρακολούθηση, ασφάλεια τροφίμων

Ενσωμάτωση νέων τεχνολογιών
νανοϋλικά για βελτίωση της απόδοσης

Παγκόσμιες Υγειονομικές Πρωτοβουλίες:
Αυξημένη παγκόσμια εστίαση στην προσιτή υγειονομική περίθαλψη, ενισχύοντας τη έρευνα και την υιοθέτηση των PADs.

Ευαισθησία και Ακρίβεια

Χαμηλότερη από κλασικές μεθόδους ανάλυσης.

Διάρκεια ζωής και σταθερότητα

Η σταθερότητα των αντιδραστηρίων πάνω στο χαρτί μπορεί να επηρεάσει τη διάρκεια ζωής και αξιοπιστία των συσκευών.

Ποσοτική ανάλυση

Προκλήσεις στην επίτευξη ακριβών ποσοτικών μετρήσεων σε σύγκριση με τις συμβατικές τεχνικές.

Weaknesses

Threats

Δύσκολες στις διαδικασίες πιστοποίησης, που επηρεάζουν την εμπορική τους διάθεση.

Συσκευές lab-on-a-chip προσφέρουν ανταγωνιστική απόδοση ή επιπλέον δυνατότητες.

Δυσκολίες στη μετάβαση από τις καθιερωμένες μεθόδους, ιδιαίτερα σε αγορές που είναι εξοικειωμένες με παραδοσιακές διαγνωστικές συσκευές.