

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

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:

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

Βασική κατάταξη ηλεκτροαναλυτικών τεχνικών

<p>Τεχνικές ισορροπίας (Ποτενσιομετρία, αγωγιμομετρία)</p>	<p>Μηδενική ροή ρεύματος Απουσία ηλεκτροδιακών αντιδράσεων Μετρήσεις (κατ'αρχήν) μη καταστρεπτικές (ΜΚ) για το μετρούμενο δείγμα</p>
<p>Δυναμικές τεχνικές (Ηλεκτροσταθμική ανάλυση, Κουλομετρίες, Βολταμμετρικές τεχνικές [πολαρογραφία, αναδιαλυτικές τεχνικές], Αμπερομετρία)</p>	<p>Μη μηδενικό ρεύμα Πραγματοποιούνται ηλεκτροδιακές αντιδράσεις Μετρήσεις (κατ'αρχήν) καταστρεπτικές (Κ) για το μετρούμενο δείγμα</p>

Ηλεκτροαναλυτικές τεχνικές ισορροπίας

Τεχνική	Ελεγχόμενη παράμετρος	Μετρούμενη παράμετρος	ΜΚ/Κ*
1. Ποτενσιομετρία - Άμεση ποτενσιομετρία - Ποτενσ. τιτλοδοτήσεις	$i = 0$ “ “	$E_{\text{ενδ.ηλεκτρ.}}$ “ $E_{\text{ενδ.ηλεκτρ.}}$ ως προς όγκο τιτλοδότη	ΜΚ Κ
2. Αγωγιμομετρία - Άμεση αγωγιμομετρία - Αγωγιμ. τιτλοδοτήσεις	$E_{\text{εφαρμ. (AC)}}$ “ “	S (αγωγιμότητα) = $1/R$ “ S ως προς όγκο τιτλοδότη	ΜΚ Κ

* ΜΚ: μη καταστρεπτική μέτρηση για το δείγμα

Κ: καταστρεπτική μέτρηση για το δείγμα

Δυναμικές ηλεκτροαναλυτικές τεχνικές - (1/2)

Τεχνική	Ελεγχόμενη παράμετρος	Μετρούμενη παράμετρος	ΜΚ/Κ
1. Ηλεκτροσταθμική ανάλυση	$E_{\text{εφαρμ}}$ ή $E_{\text{ηλ. εργασ.}}$	m (μάζα)	Κ
2. Κουλομετρία - Ελεγχόμενου δυναμικού	$E_{\text{ηλ.εργ}}$	$q = \int_0^t (t) dt$	Κ
- Ελεγχόμενου ρεύματος	$i_{\text{κυψ}}$	$q = i t$	Κ

ΜΚ: μη καταστρεπτική μέτρηση για το δείγμα

Κ: καταστρεπτική μέτρηση για το δείγμα

Δυναμικές ηλεκτροαναλυτικές τεχνικές - (2/2)

Τεχνική	Ελεγχόμενη παράμετρος	Μετρούμενη παράμετρος	ΜΚ/Κ
3. Βολταμμετρία - Πολαρογραφία - Αναδιαλυτικές τεχνικές	$E_{\eta\lambda. \epsilon\rho\gamma\alpha\sigma.} (t)$	$i_{\kappa\upsilon\psi\epsilon\lambda.}$ ως προς $E_{\eta\lambda. \epsilon\rho\gamma\alpha\sigma.} (t)$	ΜΚ
4. Αμπερομετρία - Άμεση - Αμπερομ. τιτλοδοτήσεις	$E_{\eta\lambda. \epsilon\rho\gamma} (\text{σταθερό})$ $E_{\eta\lambda. \epsilon\rho\gamma} (\text{σταθερό})$	$i_{\kappa\upsilon\psi\epsilon\lambda.}$ $i_{\kappa\upsilon\psi\epsilon\lambda.}$ ως προς όγκο τιτλοδοτή	ΜΚ Κ

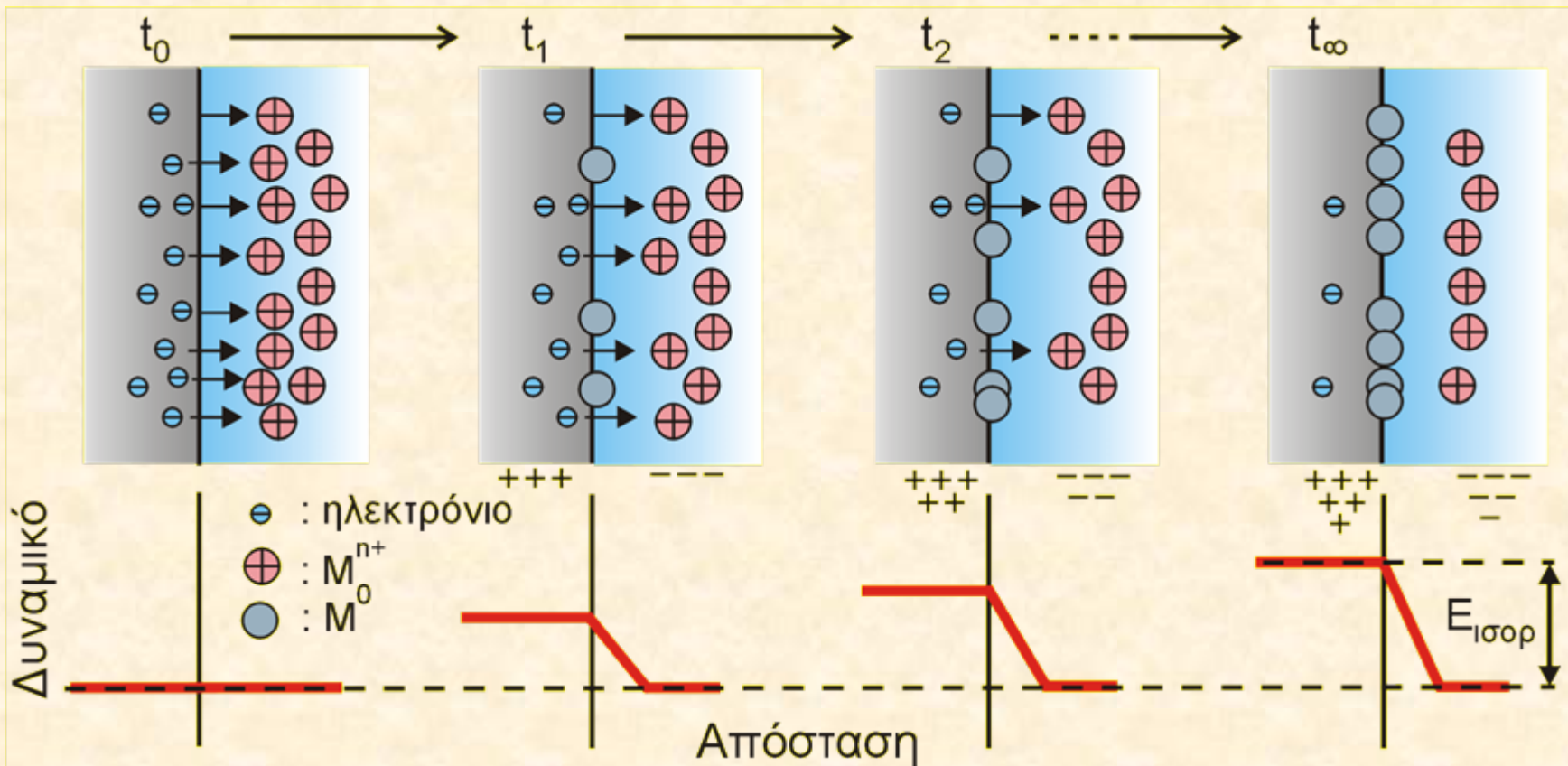
ΜΚ: μη καταστρεπτική μέτρηση για το δείγμα

Κ: καταστρεπτική μέτρηση για το δείγμα

Ποτενσιομετρία

- Δυναμικά ηλεκτροδίων
- Τύποι ενδεικτικών ηλεκτροδίων
- Ηλεκτρόδια αναφοράς
- Εκλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων

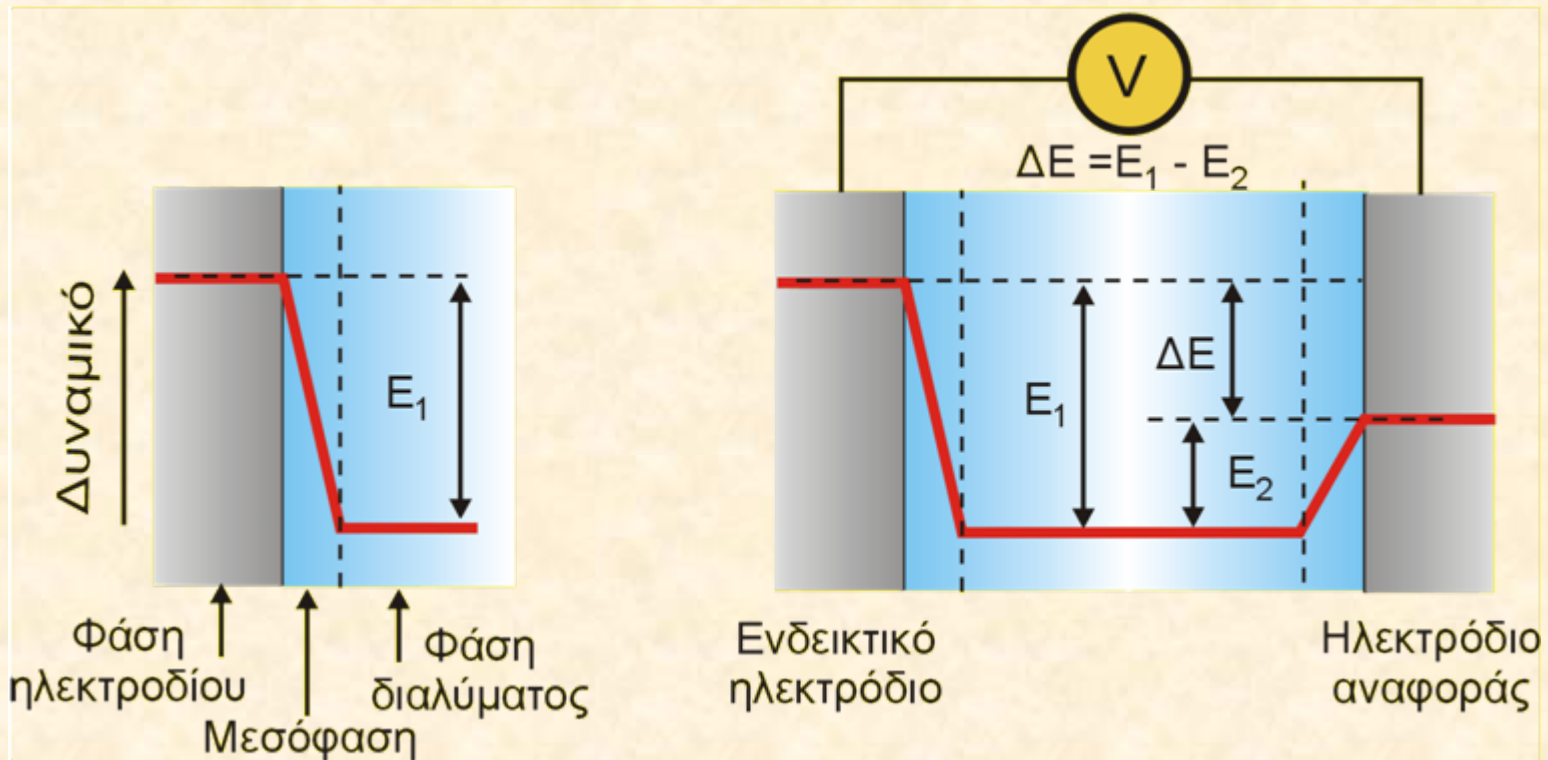
Ποτενσιομετρία: Δυναμικό ηλεκτροδίου “M / Mⁿ⁺”



Έκφραση ισοροπίας (εξίσωση Nernst)

$$E_{\text{ισορ}} = E_{\text{M}^{n+}, \text{M}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{M}}}{\alpha_{\text{M}^{n+}}} = E_{\text{M}^{n+}, \text{M}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{\alpha_{\text{M}^{n+}}}$$

Ποτενσιομετρία: Μέτρηση δυναμικού ηλεκτροδίου (αρχή)



Δυναμικό ενδεικτικού ηλεκτροδίου: E_1 (συνάρτηση ενεργότητας προσδιοριζόμενης ουσίας)

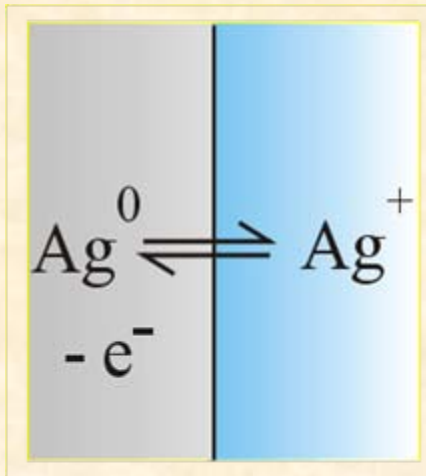
Δυναμικό ηλεκτροδίου αναφοράς: E_2 (σταθερό, ανεξάρτητο σύνθεσης διαλύματος)

Συνθήκη μέτρησης: $i = 0$

Μετρούμενη διαφορά δυναμικού: $\Delta E = E = E_1 - E_2 = E_{\text{ενδ}} - E_{\text{αναφ}}$

Ποτενσιομετρία: Ενδεικτικά ηλεκτρόδια (1/4)

Ενδεικτικά Ηλεκτρόδια: **1ου είδους**, **2ου είδους**, **Redox**, **Μεμβράνης**



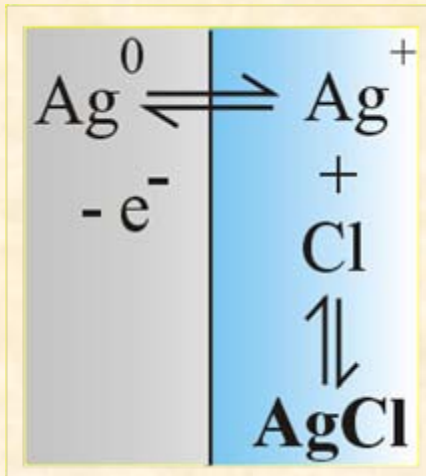
$$\frac{\mathbf{M} \mid \mathbf{M}^{n+}}{E_{\text{ενδ}} = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 - \frac{RT}{1 \cdot F} \ln(1/\alpha_{\text{Ag}^+})}$$

M = Ag, Cd, Pb, Bi, Hg

Προτιμότερη είναι η χρήση αμαλγαμάτων M(Hg) αντί καθαρών μετάλλων

Ποτενσιομετρία: Ενδεικτικά ηλεκτρόδια (2/4)

Ενδεικτικά Ηλεκτρόδια: **1ου είδους**, **2ου είδους**, **Redox**, **Μεμβράνης**

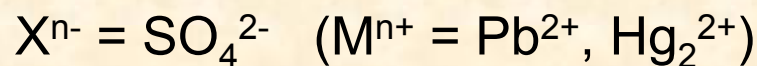
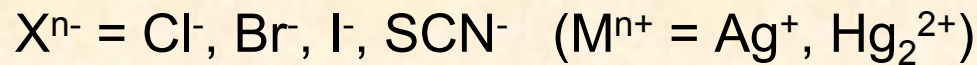


$$E_{\text{ενδ}} = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 - \frac{RT}{1 \cdot F} \ln(1/\alpha_{\text{Ag}^+}) =$$

$$E_{\text{ενδ}} = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 - \frac{RT}{1 \cdot F} \ln(\alpha_{\text{Cl}^-}/K_{\text{sp}}) =$$

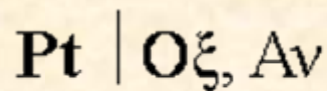
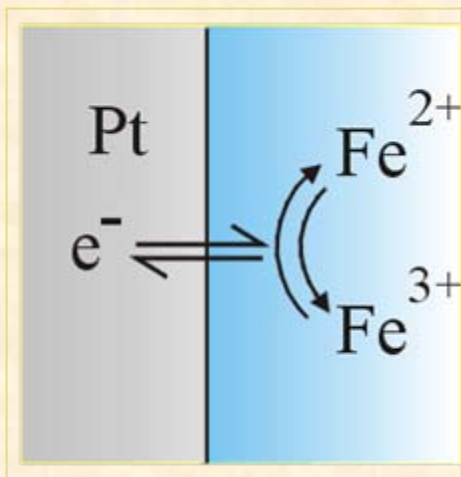
$$E_{\text{ενδ}} = \left(E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{sp}} \right) - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{Cl}^-} =$$

$$E_{\text{ενδ}} = E_{\text{Ag, AgCl}}^0 - \frac{RT}{1 \cdot F} \ln \alpha_{\text{Cl}^-}$$



Ποτενσιομετρία: Ενδεικτικά ηλεκτρόδια (3/4)

Ενδεικτικά Ηλεκτρόδια: 1ου είδους, 2ου είδους, Redox, Μεμβράνης



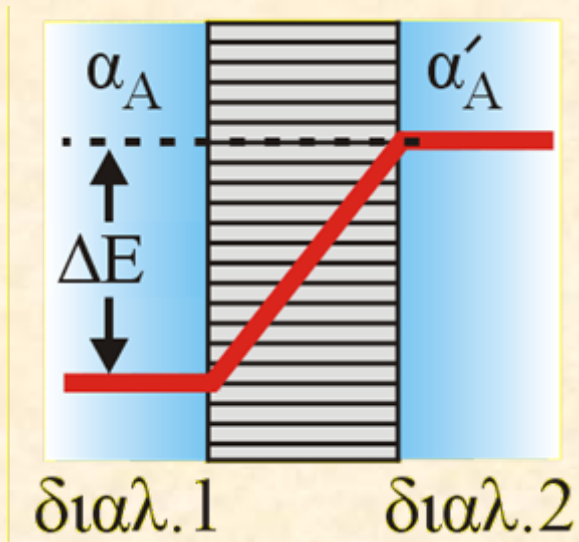
$$E_{\text{ενδ}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 - \frac{RT}{1 \cdot F} \ln \left(\alpha_{\text{Fe}^{2+}} / \alpha_{\text{Fe}^{3+}} \right)$$

Τα ηλεκτρόδια Redox αποκρίνονται **μόνο σε αντιστρεπτά ζεύγη**, όπως:
 I^-/I_3^- , $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

Ποτέ σε μη αντιστρεπτά ζεύγη, όπως π.χ. ζεύγη που περιλαμβάνουν **οξυγονούχα ιόντα**, όπως: $\text{AsO}_3^{3-}/\text{AsO}_4^{3-}$, $\text{Cl}^-/\text{ClO}_3^-$, $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$

Ποτενσιομετρία: Ενδεικτικά ηλεκτρόδια (4/4)

Ενδεικτικά Ηλεκτρόδια: 1ου είδους, 2ου είδους, Redox, Μεμβράνης



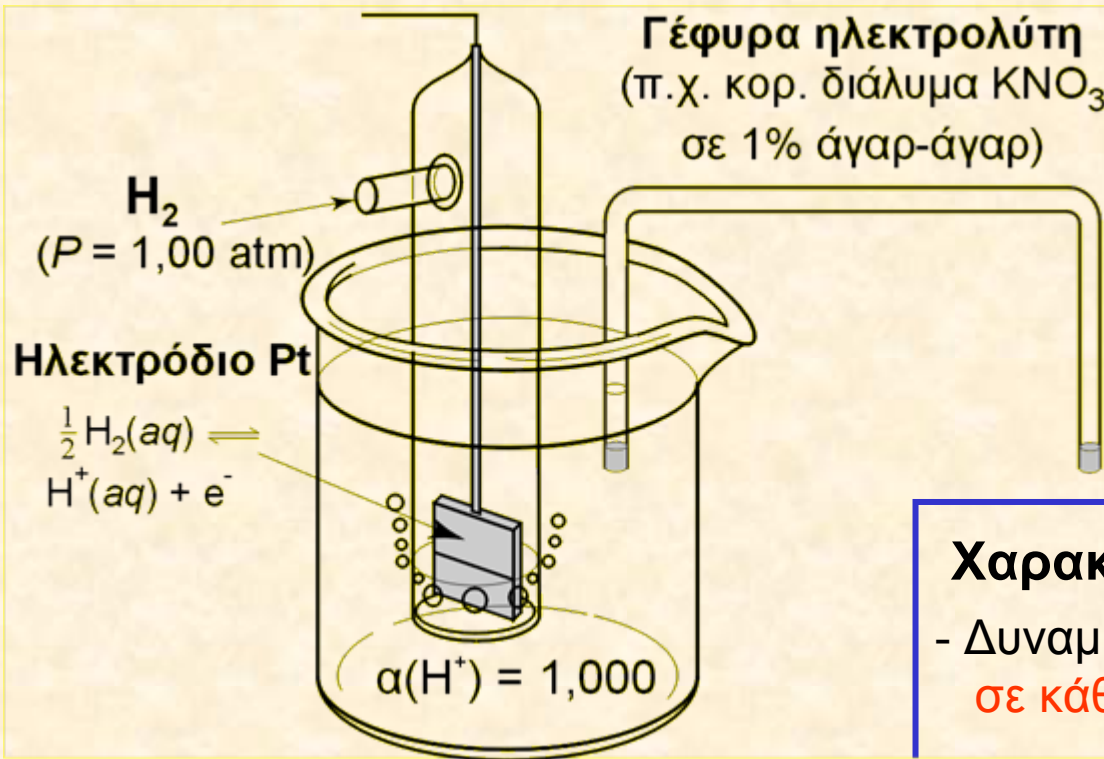
$$\frac{\alpha_A \parallel \alpha'_A}{\Delta E_{\text{ενδ}} = \frac{RT}{zF} \ln(\alpha_A/\alpha'_A)}$$

z : φορτίο ιόντος ($z > 0$ για κατιόντα και $z < 0$ για ανιόντα) και **όχι** αριθμός ηλεκτρονίων (n)

ΠΡΟΣΟΧΗ: Η ανάπτυξη δυναμικού μεμβράνης **δεν συνδέεται** με οξειδοαναγωγικά φαινόμενα και γενικά με διακίνηση ηλεκτρονίων

Ποτενσιομετρία: Ηλεκτρόδια αναφοράς (1/2)

Κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (Normal Hydrogen Electrode, NHE)

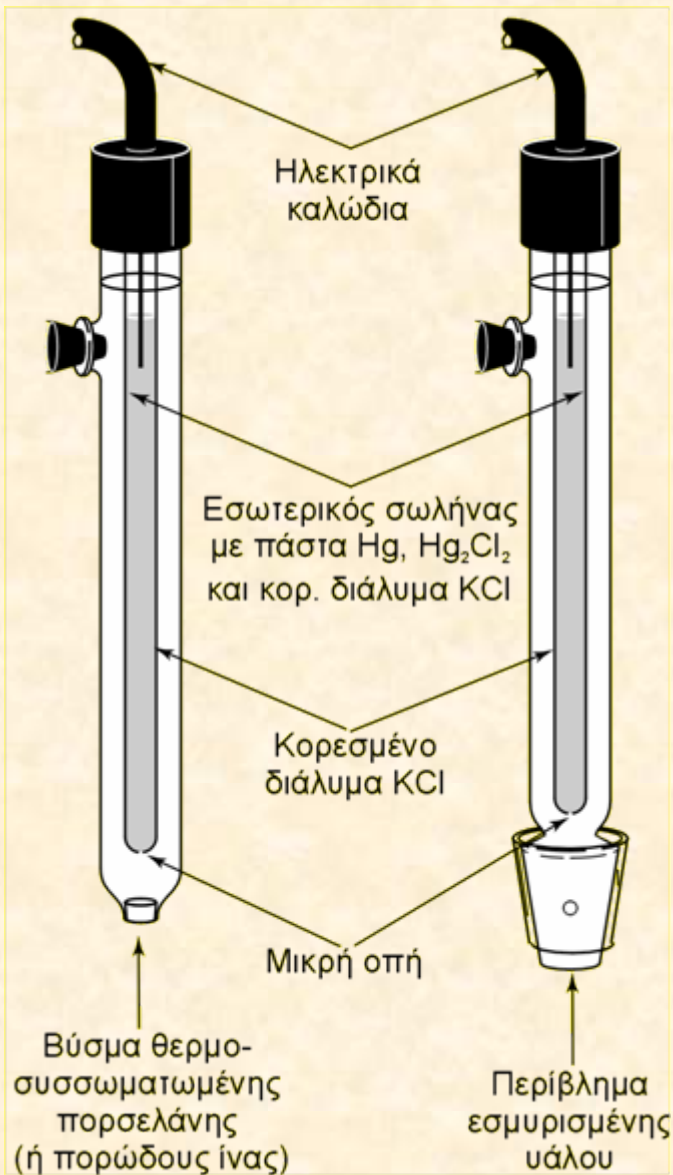
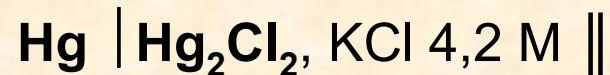


Χαρακτηριστικά NHE

- Δυναμικό 0 (επακριβώς) **εξ ορισμού**
σε κάθε θερμοκρασία
- **Καμία** αναλυτική εφαρμογή
- Χρήση μόνο για μέτρηση δυναμικού
άλλων ηλεκτρ. αναφοράς
- Πραγματικό NHE **δεν υφίσταται** (!!!)

Ποτενσιομετρία: Ηλεκτρόδια αναφοράς (2/2)

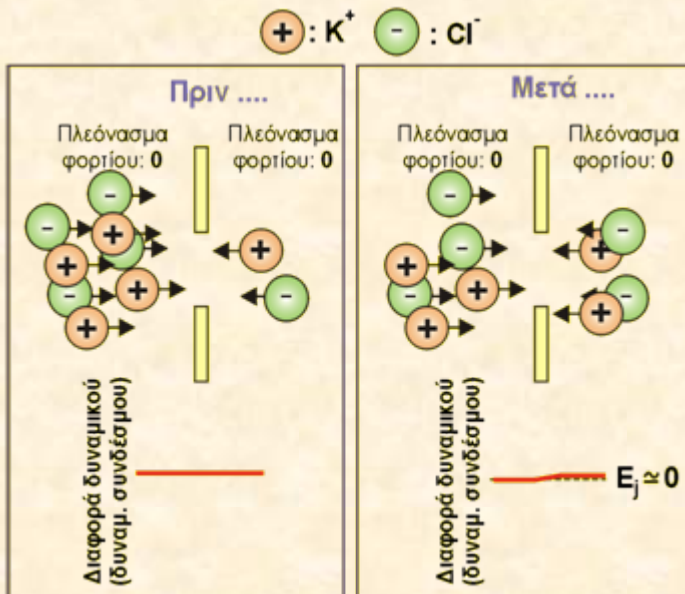
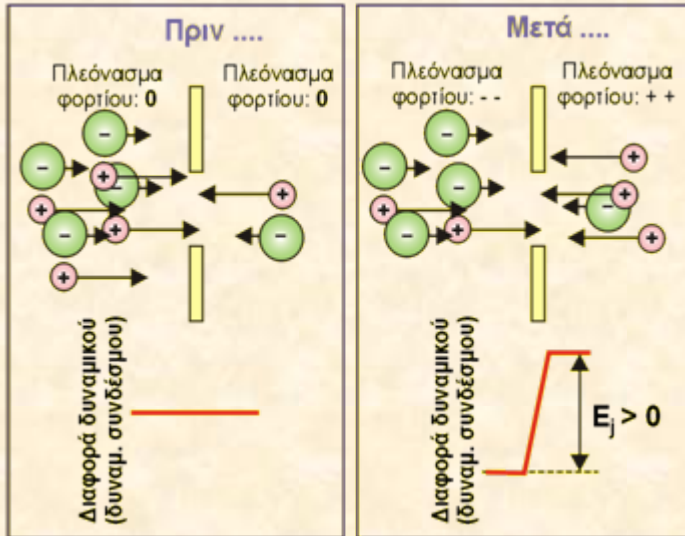
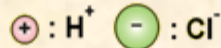
Κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα (SCE)



Δυναμικά ηλεκτροδίων αναφοράς
σε υδατικά διαλύματα

T, °C	Δυναμικό ηλεκτροδίου (V) ως προς NHE			
	Hg ₂ Cl ₂ /KCl 0,1 M	Hg ₂ Cl ₂ /KCl κορ. (4,2 M)	Ag/AgCl KCl 3,5 M	Ag/AgCl KCl κορ. (4,2 M)
10			0,215	0,214
12	0,3362	0,2528		
15	0,3362	0,2511	0,212	0,209
20	0,3359	0,2479	0,208	0,204
25	0,3356	0,2444	0,205	0,199
30	0,3351	0,2411	0,201	0,194
35	0,3344	0,2376	0,197	0,189
38	0,3338	0,2355		
40			0,193	0,184

Ποτενσιομετρία: Το πρόβλημα του δυναμικού του υγρού συνδέσμου (E_j) (1/2)

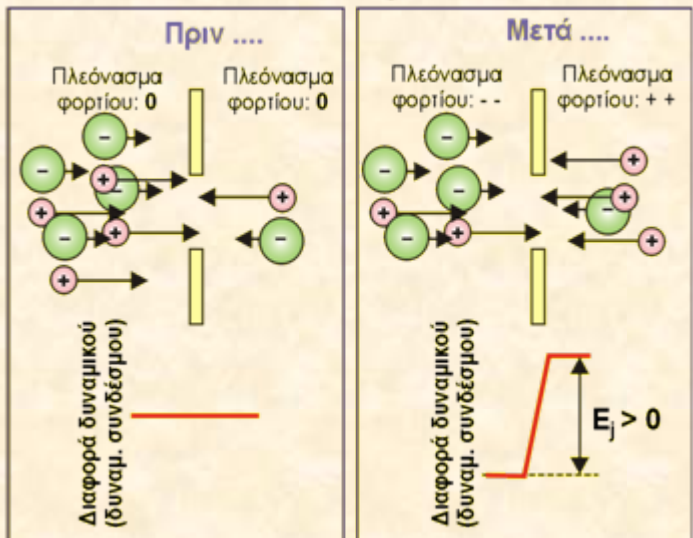


- Στις επαφές, συνδέσμους, ηλεκτρολυτικές γέφυρες και κάθε άλλο μέσο που συνδέει δύο διαφορετικά διαλύματα ηλεκτρολυτών παρασιτεί το **δυναμικό του υγρού συνδέσμου** (E_j : liquid junction potential).
- Το δυναμικό υγρού συνδέσμου προσμετρείται στη συνολική διαφορά δυναμικού του στοιχείου και εισάγει ένα αστάθμητο παράγοντα στην ποτενσιομετρική μέτρηση και επομένως περιορίζει την επιτυγχανόμενη ακρίβεια.
- Το δυναμικό υγρού συνδέσμου είναι σημαντικό (1-2 mV) εάν υπάρχει σημαντική διαφορά στις ευκινησίες ανιόντων και κατιόντων. Τα ιόντα K^+ και Cl^- έχουν παραπλήσιες ευκινησίες και επομένως το KCl προτιμάται ως ηλεκτρολύτης για τη ζεύξη διαφορετικών διαλυμάτων.

Τυπικές τιμές ευκινησίας (m) ιόντων (στο H_2O) σε (cm/s) / (V/cm)

H^+	$36,3 \times 10^{-4}$	OH^-	$20,5 \times 10^{-4}$
K^+	$7,6 \times 10^{-4}$	SO_4^{2-}	$8,3 \times 10^{-4}$
Na^+	$5,2 \times 10^{-4}$	Cl^-	$7,9 \times 10^{-4}$
Li^+	$4,0 \times 10^{-4}$	NO_3^-	$7,4 \times 10^{-4}$

Ποτενσιομετρία: Το πρόβλημα του δυναμικού του υγρού συνδέσμου (E_j) (2/2)



- Διαλύματα που το σύνολο των γινομένων (συγκέντρωση ανιόντων x ευκινησία ανιόντων) είναι ίσο προς το σύνολο των γινομένων (συγκέντρωση κατιόντων x ευκινησία κατιόντων) ονομάζονται **ισομεταφορικά** (equitransferant) και προτιμούνται ως ηλεκτρολύτες στους υγρούς συνδέσμους.

Παράδειγμα:

Ένα διάλυμα KCl 1,0 M είναι **σχεδόν** ισομεταφορικό επειδή:

$$(m_{K^+}) \times (C_{K^+}) = 7,6 \times 10^{-4} \times 1,0 = \mathbf{7,6 \times 10^{-4}}$$

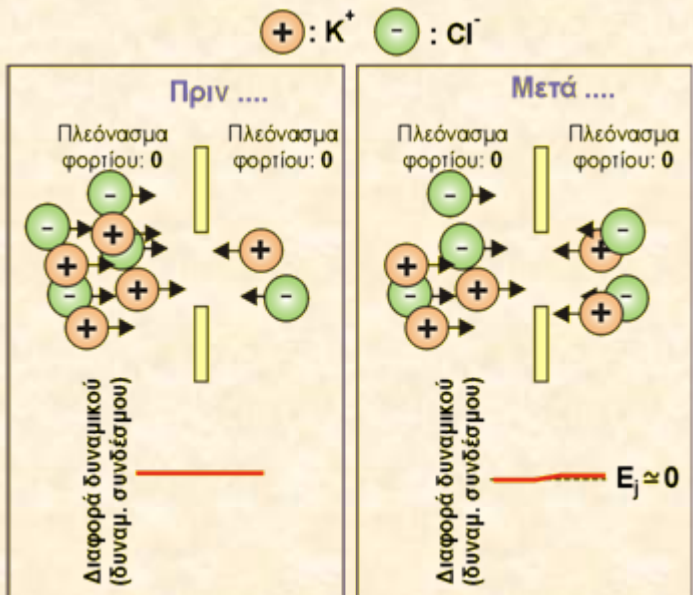
$$(m_{Cl^-}) \times (C_{Cl^-}) = 7,9 \times 10^{-4} \times 1,0 = \mathbf{7,9 \times 10^{-4}}$$

Αλλά **ακόμη καλύτερο** είναι ένα μικτό διάλυμα 0,93 M KNO_3 – 0,07 M NaCl επειδή:

$$(m_{K^+}) \times (C_{K^+}) + (m_{Na^+}) \times (C_{Na^+}) = 7,6 \times 10^{-4} \times 0,93 + 5,2 \times 10^{-4} \times 0,07 = \mathbf{7,43 \times 10^{-4}}$$

$$(m_{NO_3^-}) \times (C_{NO_3^-}) + (m_{Cl^-}) \times (C_{Cl^-}) = 7,4 \times 10^{-4} \times 0,93 + 7,9 \times 10^{-4} \times 0,07 = \mathbf{7,43 \times 10^{-4}}$$

Τυπικές τιμές ευκινησίας (m) ιόντων (στο H_2O) σε (cm/s) / (V/cm)



$$H^+ \quad 36,3 \times 10^{-4}$$

$$K^+ \quad 7,6 \times 10^{-4}$$

$$Na^+ \quad 5,2 \times 10^{-4}$$

$$Li^+ \quad 4,0 \times 10^{-4}$$

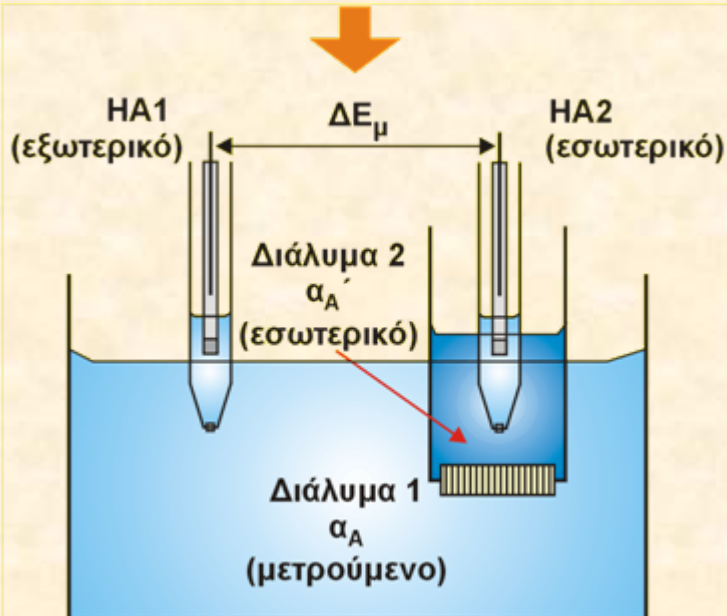
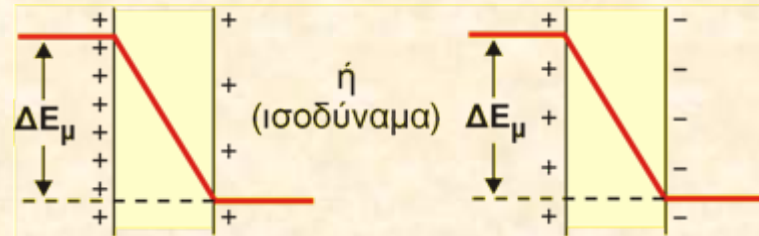
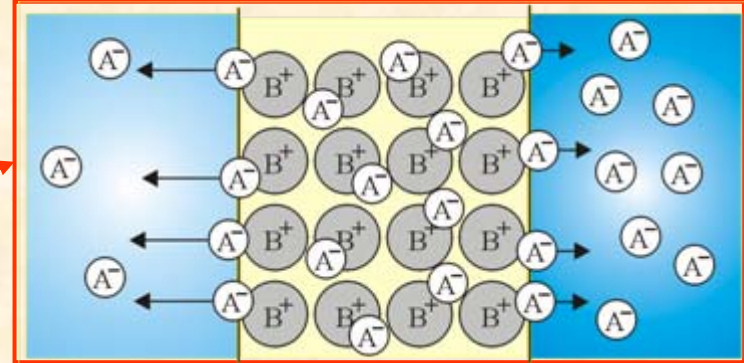
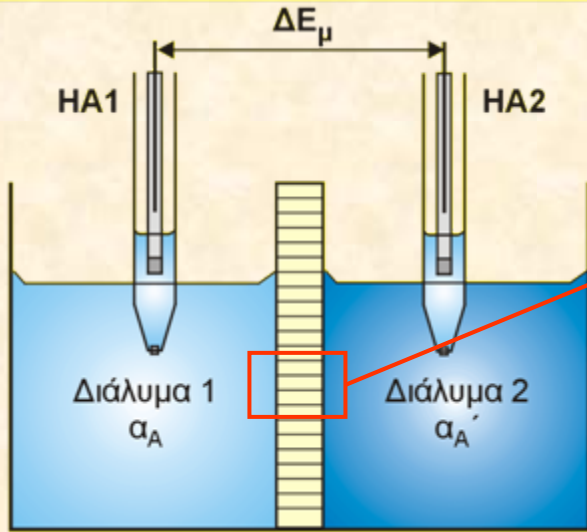
$$OH^- \quad 20,5 \times 10^{-4}$$

$$SO_4^{2-} \quad 8,3 \times 10^{-4}$$

$$Cl^- \quad 7,9 \times 10^{-4}$$

$$NO_3^- \quad 7,4 \times 10^{-4}$$

Ποτενσιομετρία: Δυναμικό μεμβράνης

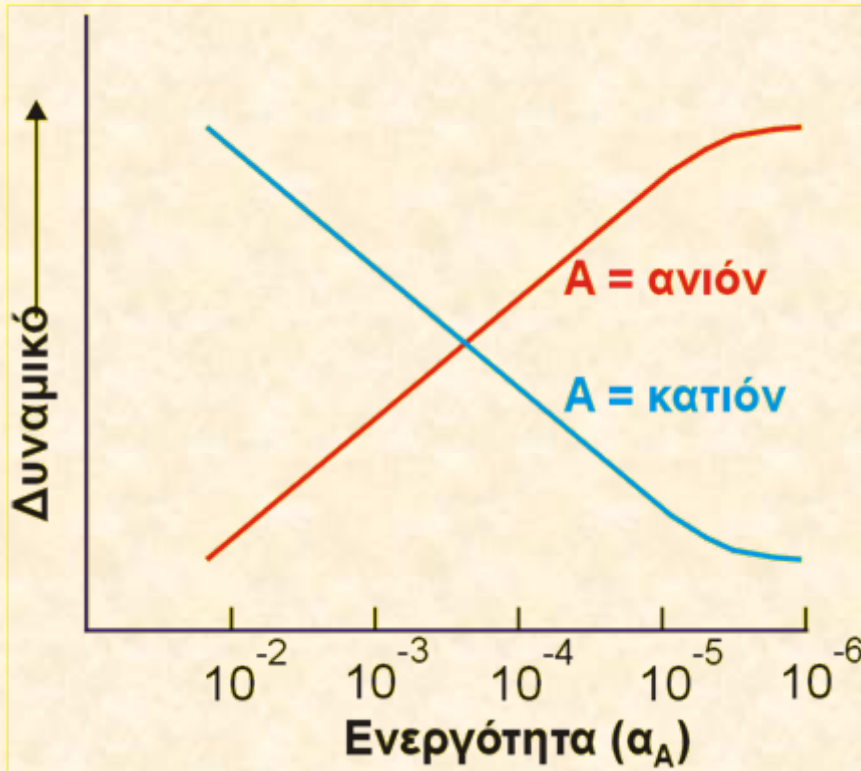


$$\Delta E_\mu = (E_{HA2} - E_{HA1}) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_A}{\alpha_{A'}}$$

$$= (E_{HA2} - E_{HA1} - \frac{RT}{zF} \ln \alpha_{A'}) + \frac{RT}{zF} \ln \alpha_A$$

$$\Delta E_\mu = E' + \frac{RT}{zF} \ln \alpha_A$$

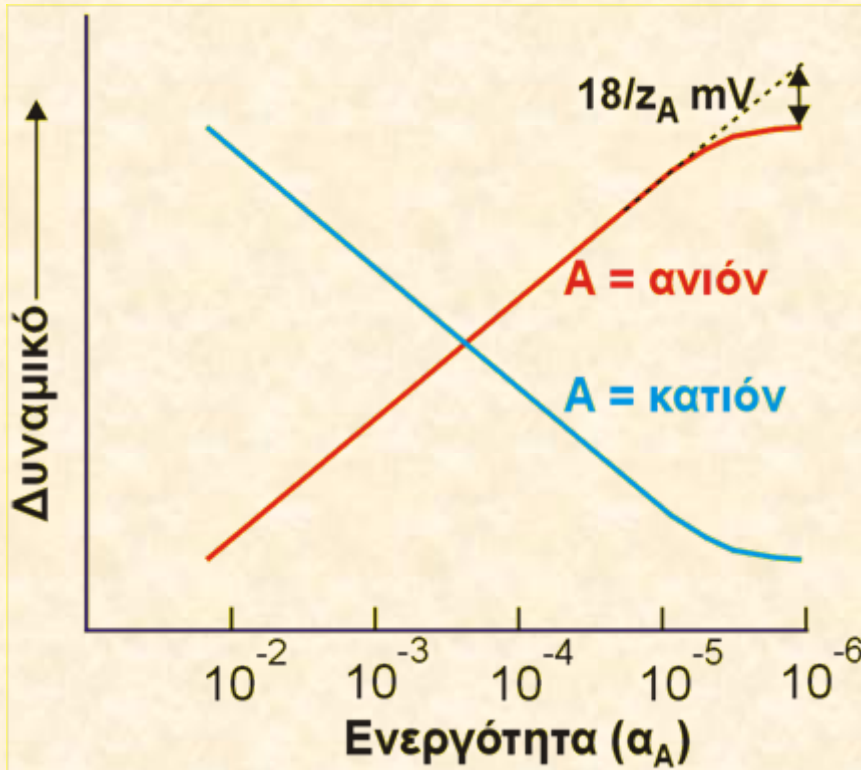
Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων: Χαρακτηριστικά ποιότητας (1/5)



1. Καμπύλη αναφοράς

$$E = E' + \frac{2,3RT}{z_A F} \log \alpha_A$$

Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων: Χαρακτηριστικά ποιότητας (2/5)

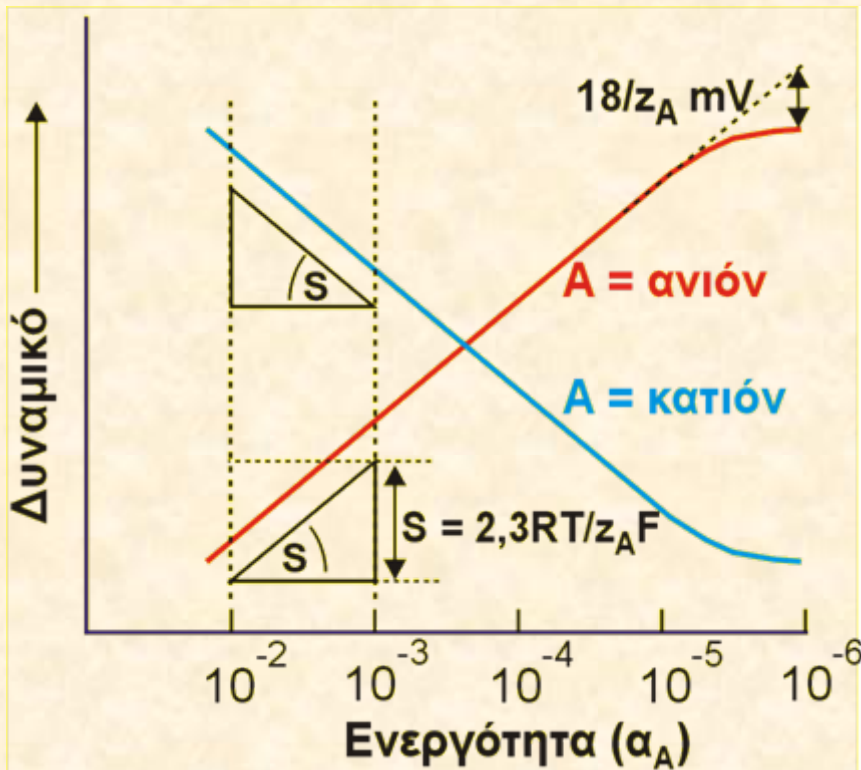


1. Καμπύλη αναφοράς

$$E = E' + \frac{2,3RT}{z_A F} \log \alpha_A$$

2. **Όριο ανίχνευσης:** Η ενεργότητα όπου η καμπύλη αναφοράς απέχει κατά $18/z_A \text{ mV}$ από την προέκταση του ευθύγραμμου τμήματός της.

Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων: Χαρακτηριστικά ποιότητας (3/5)



1. Καμπύλη αναφοράς

$$E = E' + \frac{2,3RT}{z_A F} \log \alpha_A$$

2. **Όριο ανίχνευσης:** Η ενεργότητα όπου η καμπύλη αναφοράς απέχει κατά $18/z_A \text{ mV}$ από την προέκταση του ευθύγραμμου τμήματός της.

3. Συντελεστής κλίσης (ή κλίση S)

Ιδανικά: $2,303RT / z_A F$.

Στους 25°C :

$59,1 \text{ mV} / \log \alpha_A$ για $z_A = 1$

$28,6 \text{ mV} / \log \alpha_A$ για $z_A = 2$

Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων: Χαρακτηριστικά ποιότητας (4/5)

4. Ποτενσιομετρικός συντελεστής εκλεκτικότητας, $K_{A,B}^{pot}$

$$\text{Εξίσωση Nikolskii: } E = E' + S \log [\alpha_A + K_{A,B}^{pot} \alpha_B^{Z_A/Z_B} + K_{A,C}^{pot} \alpha_C^{Z_A/Z_C} + \dots]$$

$K_{A,B}^{pot} \ll 1$: μικρή παρεμπόδιση από το B (στη μέτρηση του A)

$K_{A,B}^{pot} = 1$: παρόμοια απόκριση προς το B

$K_{A,B}^{pot} \gg 1$: μεγάλη παρεμπόδιση από το B ή μεγαλύτερη εκλεκτικότητα προς το B

- Η εξίσωση Nikolskii είναι **προσεγγιστική**
- Η χρήση της δεν ενδείκνυται για ακριβείς διορθώσεις
- Ενδείκνυται κυρίως για την εκτίμηση της τάξης μεγέθους του αναμενόμενου αναλυτικού σφάλματος

Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων: Χαρακτηριστικά ποιότητας (5/5)

5. Δυναμικά χαρακτηριστικά ποιότητας

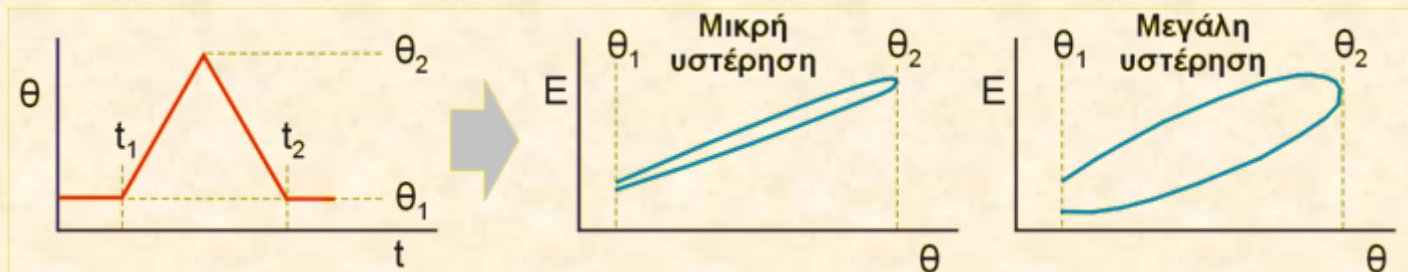
(α) Επαναληψιμότητα



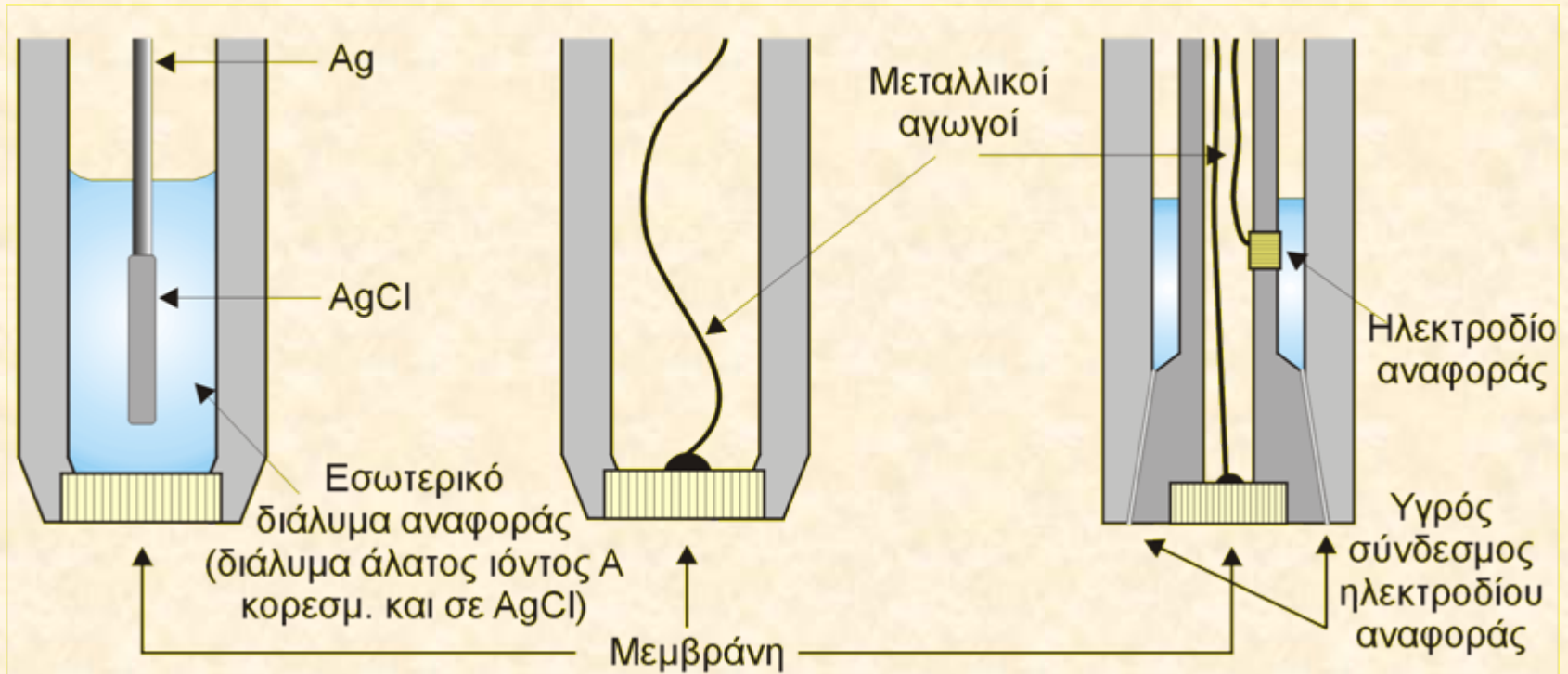
(β) Ταχύτητα απόκρισης



(γ) Θερμοκρασιακή εξάρτηση/υστέρηση



Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων τύπου “Στερεάς μεμβράνης” (1/2)



Με εσωτερικό
ηλεκτρόδιο αναφοράς

Με στερεή
επαφή

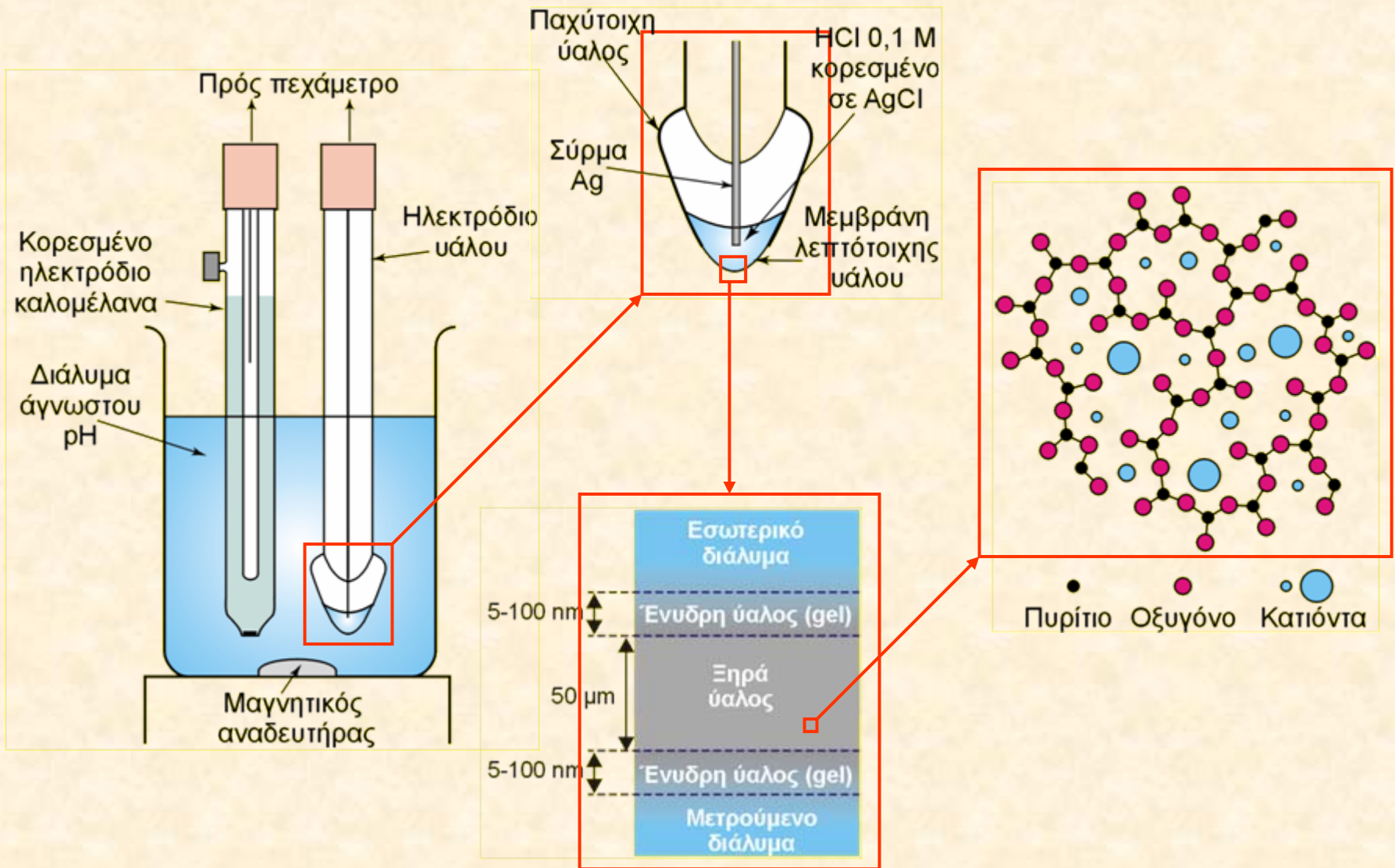
Ηλεκτρόδια
συνδυασμού

Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων τύπου “Στερεάς μεμβράνης” (2/2)

Προσδιοριζόμενο ιόν/ υλικό μεμβράνης	Περιοχή λειτουργίας, M	Παραμποδίσεις
F ⁻ (μονοκρύσταλ. LaF ₃)	1 - 10 ⁻⁶	0,1 M OH ⁻ προκαλεί <10% παρεμπόδιση όταν [F ⁻] = 10 ⁻³ M
Cl ⁻ (AgCl+Ag ₂ S)	1 - 5×10 ⁻⁵	μλ: 2×10 ⁻⁷ CN ⁻ . 5×10 ⁻⁷ I ⁻ . 3×10 ⁻³ Br ⁻ . 10 ⁻² S ₂ O ₃ ²⁻ . 0,12 NH ₃ . 80 OH ⁻ . πνλ: S ²⁻
Br ⁻ (AgBr+Ag ₂ S)	1 - 5×10 ⁻⁶	μλ: 8×10 ⁻⁵ CN ⁻ . 2×10 ⁻⁴ I ⁻ . 2 NH ₃ . 400 Cl ⁻ . 3×10 ⁴ OH ⁻ . πνλ: S ²⁻
I ⁻ (AgI+Ag ₂ S)	1 - 5×10 ⁻⁸	μλ: 0,4 CN ⁻ . 5×10 ³ Br ⁻ . 10 ⁵ S ₂ O ₃ ²⁻ . 10 ⁶ Cl ⁻
SCN ⁻ (AgSCN+Ag ₂ S)	1 - 5×10 ⁻⁶	μλ: 10 ⁻⁶ I ⁻ . 3×10 ⁻³ Br ⁻ . 7×10 ⁻³ CN ⁻ . 0,13 S ₂ O ₃ ²⁻ . 20 Cl ⁻ . 100 OH ⁻ . πνλ: S ²⁻
CN ⁻ (AgI+Ag ₂ S)	10 ⁻² - 10 ⁻⁶	μλ: 10 ⁻¹ I ⁻ . 5×10 ³ Br ⁻ . 10 ⁶ Cl ⁻ . πνλ: S ²⁻
Ag ⁺ /S ²⁻ (Ag ₂ S)	1 - 10 ⁻⁷	Ο Hg ²⁺ πρέπει να είναι κάτω από 10 ⁻⁷ M
Cd ²⁺ (CdS+Ag ₂ S)	10 ⁻¹ - 10 ⁻⁷	Τα Fe ²⁺ και Pb ²⁺ μπορεί να παρεμποδίζουν. πνλ: Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cu ²⁺
Cu ²⁺ (CuS+Ag ₂ S)	10 ⁻¹ - 10 ⁻⁸	Υψηλά επίπεδα Fe ²⁺ , Cd ²⁺ , Br ⁻ , Cl ⁻ . πνλ: Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cu ⁺
Pb ²⁺ (PbS+Ag ₂ S)	10 ⁻¹ - 10 ⁻⁶	πνλ: Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cu ²⁺

- **μλ:** μέγιστος λόγος ($C_{\text{παραμποδίζοντος}}/C_{\text{αναλύτη}}$) για να μην υπάρχει παρεμπόδιση.
- **πνλ:** πρέπει να λείπουν.

Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων τύπου “Υάλινης μεμβράνης” (1/3)



Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων τύπου “Υάλινης μεμβράνης” (2/3)

Επίδραση σύνθεσης υάλου στην εκλεκτικότητα: **Αλκαλικό σφάλμα**

Προέλευση: Η ελάχιστη απόκριση του ηλεκτροδίου υάλου (για μέτρηση pH) σε άλλα μονοφορτισμένα κατιόντα (κυρίως του Na⁺)

Αριθμητικό παράδειγμα:

Για: $K_{H^+,Na^+}^{pot} = (\text{μόλις}) 10^{-10}$, $\alpha_{Na^+} = 0,1 M$ και εφόσον

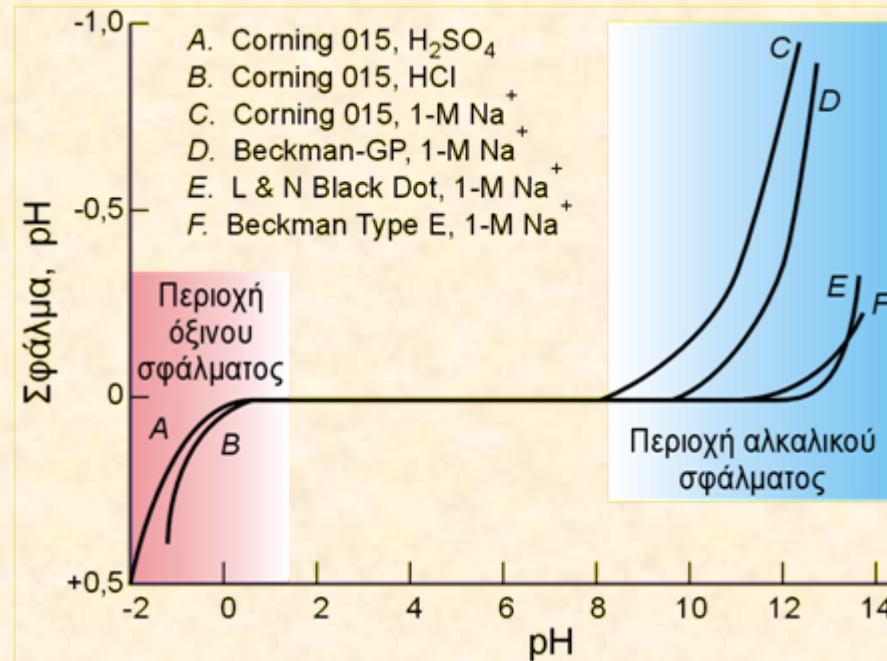
$$E = E' + S \log [\alpha_{H^+} + 10^{-10} \times 0,1] \quad (\text{Εξίσωση Nikolskii})$$

θα έχουμε:

Πραγματικό pH	Λογαριθμούμενος όρος (εντός αγκύλης)	Μετρούμενο pH	Αλκαλικό σφάλμα
9,00	$[10^{-9} + 10^{-10} \times 0,1] = 1,01 \times 10^{-9}$	9,00	0,00
10,00	$[10^{-10} + 10^{-10} \times 0,1] = 1,1 \times 10^{-10}$	9,96	- 0,04
11,00	$[10^{-11} + 10^{-10} \times 0,1] = 2,0 \times 10^{-11}$	10,70	- 0,30
12,00	$[10^{-12} + 10^{-10} \times 0,1] = 1,1 \times 10^{-11}$	10,95	- 1,05
13,00	$[10^{-13} + 10^{-10} \times 0,1] = 1,01 \times 10^{-11}$	11,00	- 2,00

Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων τύπου “Υάλινης μεμβράνης” (3/3)

Επίδραση σύνθεσης υάλου στην εκλεκτικότητα: **Αλκαλικό σφάλμα**



Σύνθεση υάλου	Συνθήκες μέτρησης pH	Αλκαλικό σφάλμα
72% SiO_2 – 22% Na_2O – 6% CaO	pH 12,0 παρουσία 0,1 M Na^+	-0,3
72% SiO_2 – 22% Na_2O – 6% CaO	pH 12,0 παρουσία 1,0 M Na^+	-1,0
72% SiO_2 – 22% Li_2O – 6% CaO	pH 12,8 παρουσία 1,0 M Na^+	-0,1

Όργανα Μέτρησης: Ηλεκτρόμετρα / Πιονόμετρα (PionMeters)

Αναλογικού τύπου



Κύρια οργανολογικά χαρακτηριστικά:

- 1) Μεγάλη εμπέδηση (αντίσταση) εισόδου. Τυπικά: $>10^{13} \Omega$
- 2) Ακρίβεια μέτρησης δυναμικού. Τυπική ακρίβεια: 0,1 mV

Ψηφιακού τύπου



Σφάλμα ανάγνωσης → Αναλυτικό σφάλμα

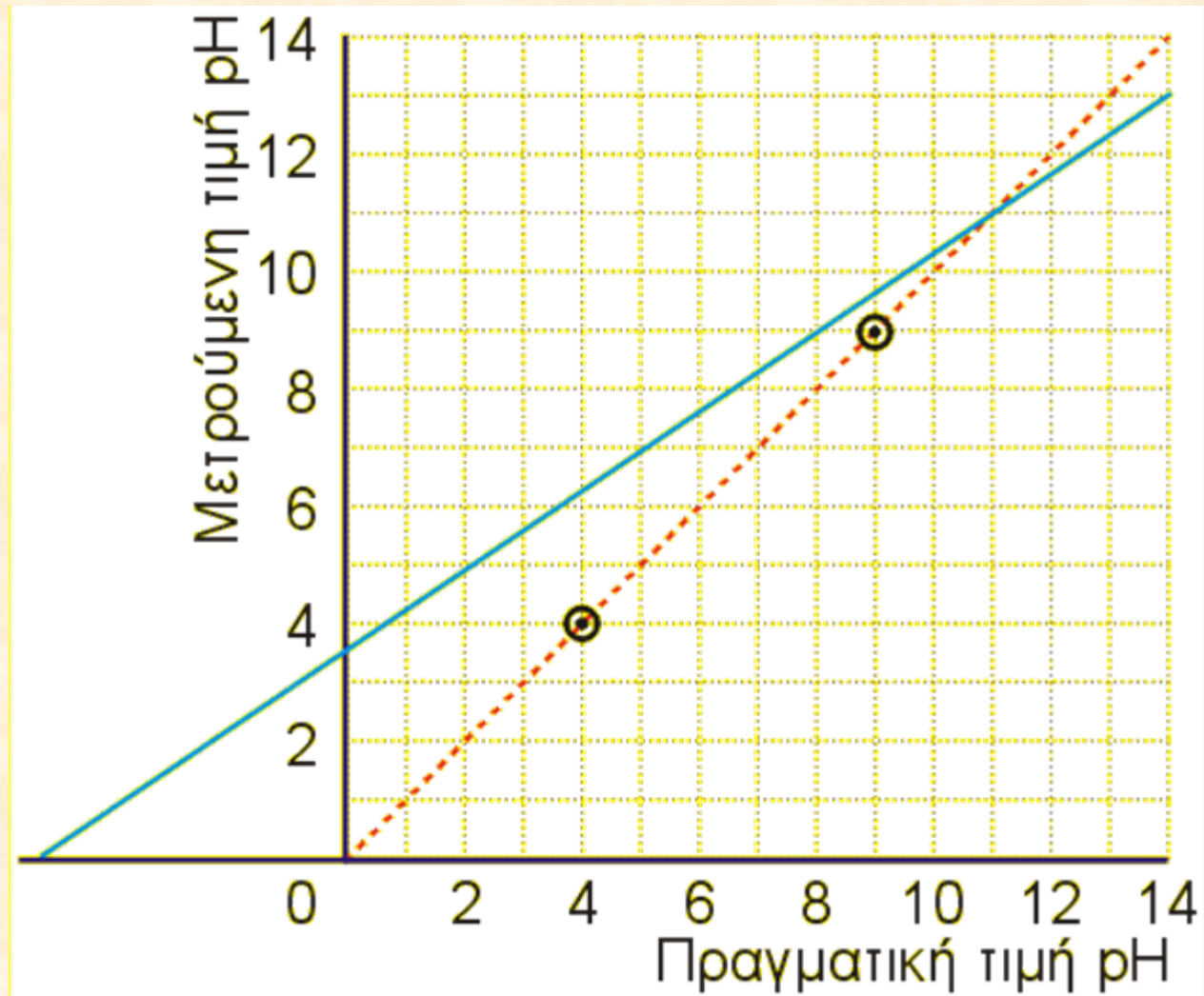
- 1 mV → 4% για μονοφορτισμένα
→ 8% για διφορτισμένα ιόντα

- 0,1 mV → 0,4% για μονοφορτισμένα
→ 0,8% για διφορτισμένα ιόντα

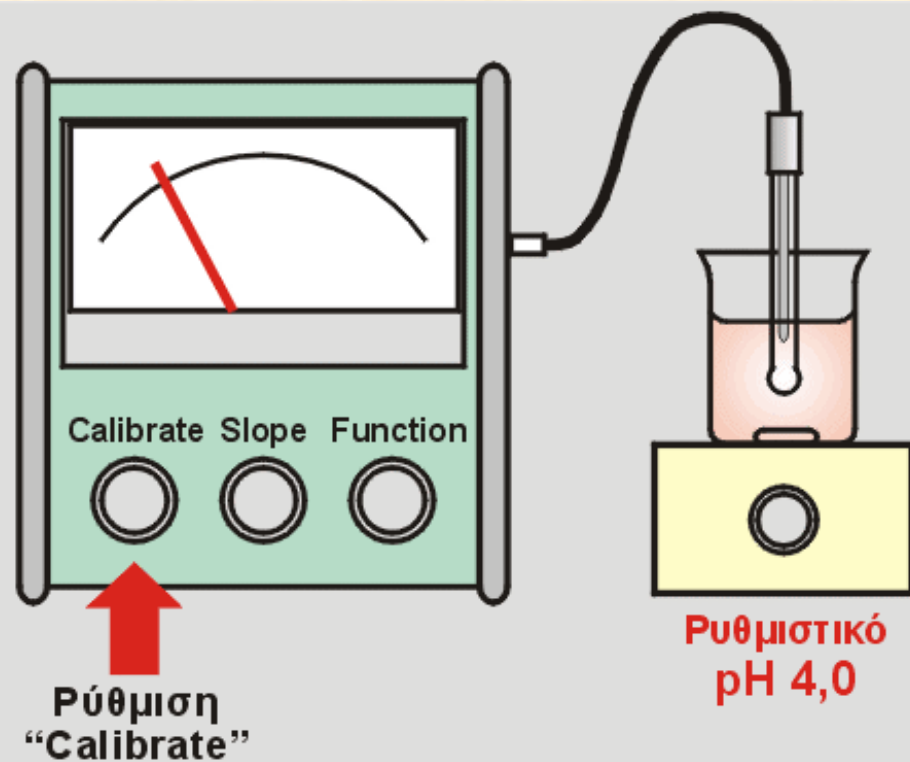
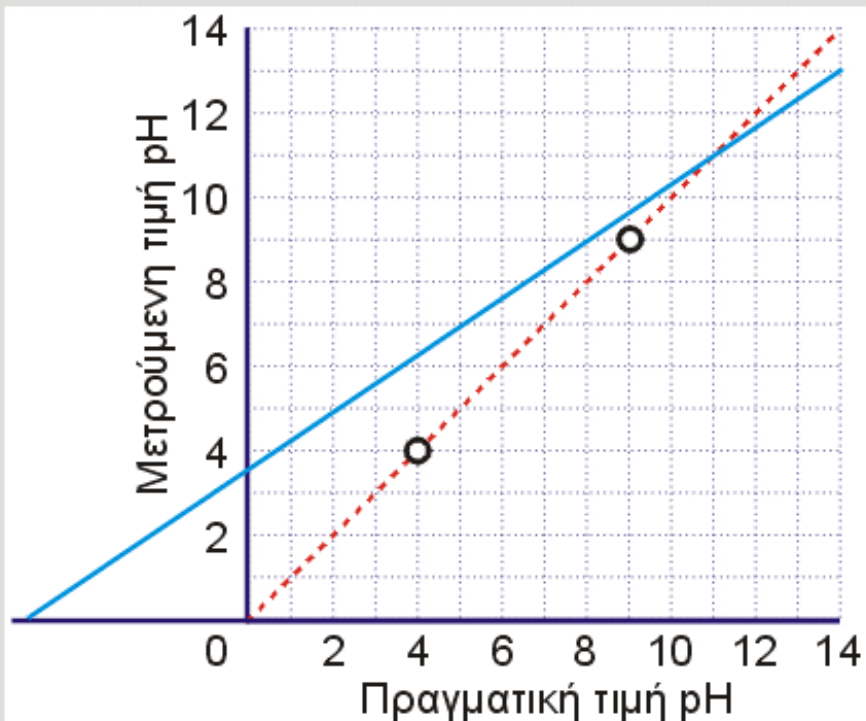
Βαθμονόμηση Πεχαμέτρου

- Το pH ενός διαλύματος δεν μπορεί να μετρηθεί με ακρίβεια καλύτερη από $\pm(0,01-0,02)$ πεχαμετρικής μονάδας.
 - Μετρήσεις μεταβολής pH μπορούν να πραγματοποιηθούν με ακρίβεια $\pm(0,001-0,002)$ πεχαμετρικής μονάδας.
-
- Για μετρήσεις pH σε περιοχή ± 1 πεχαμετρικής μονάδας αρκεί βαθμονόμηση ενός σημείου (με χρήση προτύπου στο κέντρο της περιοχής).
 - Για μετρήσεις pH σε ευρύτερη περιοχή πραγματοποιείται βαθμονόμηση δύο σημείων με χρήση προτύπων που βρίσκονται (περίπου) στα άκρα της περιοχής.
-
- Η αξιοπιστία παρουσιαζόμενων τιμών pH μεγαλύτερων του 11-12 θα πρέπει να ελέγχεται (τί είδους ηλεκτρόδια υάλου χρησιμοποιήθηκαν).

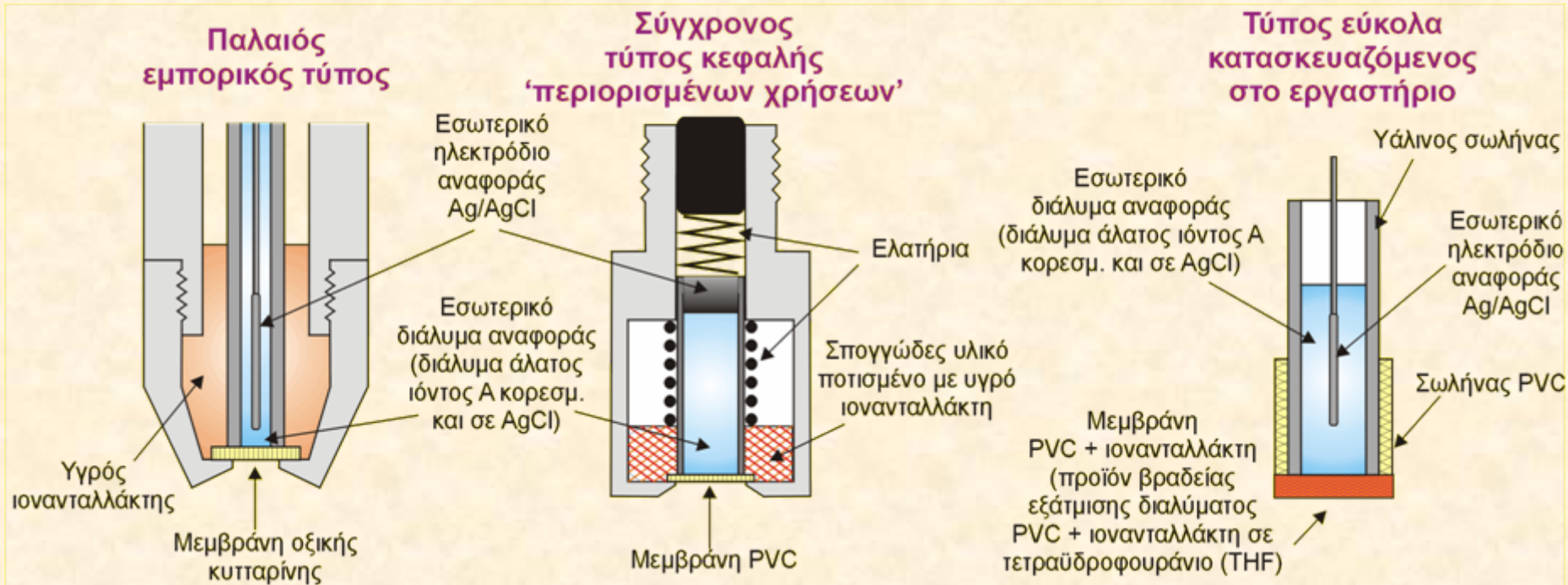
Βαθμονόμηση Πεχαμέτρου “2-σημείων” (1/2)



Βαθμονόμηση Πεχαμέτρου “2-σημείων” (2/2)



Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων τύπου “Υγρής μεμβράνης” (1/3)



Υγρός ιονανταλλάκτης: Ηλεκτρενεργή ουσία + Διαλύτης

Ηλεκτρενεργή ουσία: Ιοντική ένωση αποτελούμενη από το μετρούμενο ιον + ένα δυσκίνητο (ογκώδες, λιπόφιλο) αντισταθμιστικό ιόν.

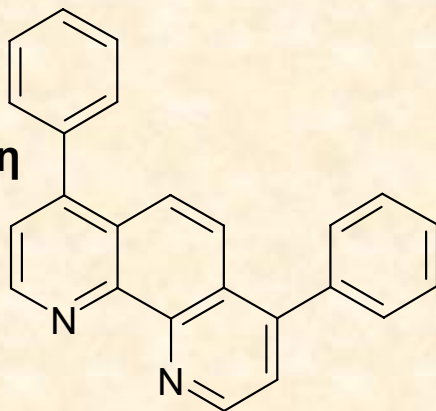
Διαλύτης: Οργανικός διαλύτης, αδιάλυτος στο νερό και μη πτητικός.

Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων τύπου “Υγρής μεμβράνης” (2/3)

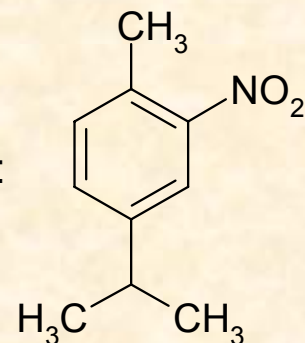
Εμπορικά εκλεκτικά ηλεκτρόδια τύπου “υγρής μεμβράνης”

Ιόν	Ιονανταλλάκτης (ηλεκτρενεργή ουσία + διαλύτης)
Ca^{2+}	$[(\text{RO})_2\text{PO}_2^-]_2\text{Ca}^{2+}$ (R = C_8H_{17} – έως $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ –) + $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})\text{P}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$
$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	$[(\text{RO})_2\text{PO}_2^-]_2\text{Ca}^{2+}$ (R = C_8H_{17} – έως $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ –) + <i>n</i> -δεκανόλη
K^+	$(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_4\text{B}^- \text{K}^+$ + νιτροξυλόλια
Cl^-	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Cl}^-$ + <i>n</i> -δεκανόλη
NO_3^-	$[\text{Ni}(\text{bathophen})_3]^{2+} (\text{NO}_3^-)_2$ + <i>p</i> -νιτροκυμόλιο
BF_4^-	$[\text{Ni}(\text{bathophen})_3]^{2+} (\text{BF}_4^-)_2$ + <i>p</i> -νιτροκυμόλιο
ClO_4^-	$[\text{Fe}(\text{bathophen})_3]^{2+} (\text{ClO}_4^-)_2$ + <i>p</i> -νιτροκυμόλιο

Βαθοφαινανθρολίνη
(bathophen) :



p-Νιτροκυμόλιο :

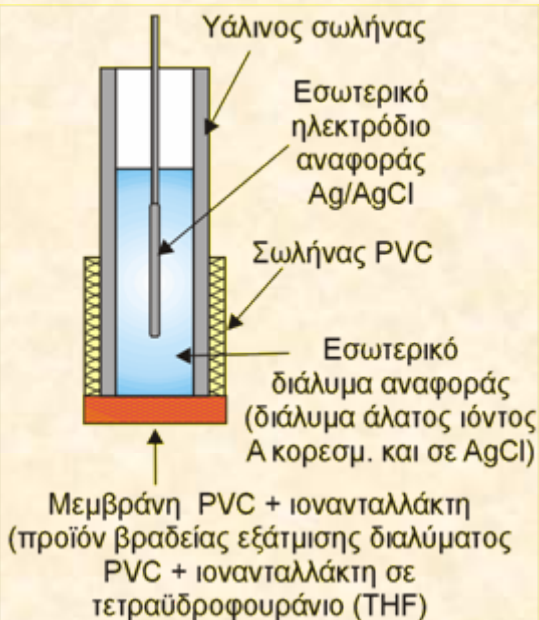


Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων τύπου “Υγρής μεμβράνης” (3/3)

Εμπορικά εκλεκτικά ηλεκτρόδια τύπου “υγρής μεμβράνης”		
Μετρούμενο ión	Περιοχή λειτουργίας, M	Παρεμποδίσεις *
Ca²⁺	1 - 5×10 ⁻⁷	10 ⁻⁵ Pb ²⁺ / 4×10 ⁻³ Hg ²⁺ , H ⁺ / 6×10 ⁻³ Sr ²⁺ / 2×10 ⁻⁴ Fe ²⁺ / 4×10 ⁻² Cu ²⁺ / 5×10 ⁻² Ni ²⁺ / 0,2 NH ₃ , 0,2 Na ⁺ / 0,3 Tris ⁺ / 0,3 Li ⁺ / 0,4 K ⁺ / 0,7 Ba ²⁺ / 1,0 Zn ²⁺ , Mg ²⁺
K⁺	10 ⁰ - 10 ⁻⁶	3×10 ⁻⁴ Cs ⁺ / 6×10 ⁻³ NH ₄ ⁺ , Tl ⁺ / 10 ⁻² H ⁺ / 1,0 Ag ⁺ , Tris ⁺ / 2,0 Li ⁺ , Na ⁺
NO₃⁻	1 - 7×10 ⁻⁶	10 ⁻⁷ ClO ₄ ⁻ / 5×10 ⁻⁶ I ⁻ / 5×10 ⁻⁵ ClO ₃ ⁻ / 10 ⁻⁴ CN ⁻ / 7×10 ⁻⁴ Br ⁻ / 10 ⁻³ HS ⁻ / 10 ⁻² HCO ₃ ⁻ / 2×10 ⁻² CO ₃ ²⁻ / 3×10 ⁻² Cl ⁻ / 5×10 ⁻² H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ / 0,2 OAc ⁻ / 0,6 F ⁻ / 1,0 SO ₄ ²⁻
ClO₄⁻	1 - 7×10 ⁻⁶	2×10 ⁻³ I ⁻ / 2×10 ⁻² ClO ₃ ⁻ / 4×10 ⁻⁴ CN ⁻ , Br ⁻ / 5×10 ⁻² NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ / 2 HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , Cl ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , OAc ⁻ , F ⁻ , SO ₄ ²⁻
BF₄⁻	1 - 7×10 ⁻⁶	5×10 ⁻⁷ ClO ₄ ⁻ / 5×10 ⁻⁶ I ⁻ / 5×10 ⁻⁵ ClO ₃ ⁻ / 5×10 ⁻⁴ CN ⁻ / 10 ⁻³ Br ⁻ , NO ₂ ⁻ / 5×10 ⁻³ NO ₃ ⁻ / 3×10 ⁻³ HCO ₃ ⁻ / 5×10 ⁻² Cl ⁻ / 8×10 ⁻² H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ / 0,2 OAc ⁻ / 0,6 F ⁻ / 1,0 SO ₄ ²⁻
Σκληρ. ύδατος (Ca²⁺ + Mg²⁺)	10 ⁻³ - 6×10 ⁻⁶	3×10 ⁻⁵ Cu ²⁺ , Zn ²⁺ / 10 ⁻⁴ Ni ²⁺ / 4×10 ⁻⁴ Sr ²⁺ / 6×10 ⁻⁵ Fe ²⁺ / 6×10 ⁻⁴ Ba ²⁺ / 3×10 ⁻² Na ⁺ / 0,1 K ⁺

* Όλα τα ηλεκτρόδια εκτός από το τελευταίο είναι νεότερου τύπου, όπου ο υγρος ιονανταλλάκτης ή ο ουδέτερος φορέας βρίσκεται σε μήτρα πολυμερούς. Οι αριθμοί πριν από κάθε íον αντιπροσωπεύουν τη γραμμομοριακή συγκέντρωση του íοντος που προκαλεί ένα σφάλμα 10%, όταν η συγκέντρωση του προσδιοριζόμενου íοντος είναι 10⁻³ M.

Σύγχρονοι τύποι υγρών ιονανταλλακτών – Cocktails (1/3)



Fluka 
Chemika

Ionophores and Cocktails

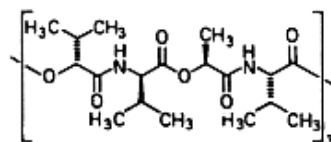
Potassium Ionophore I

60403

(Valinomycin)
C₅₄H₉₀N₆O₁₈ M_r 1111.36 [2001-95-8]

Selectophore®

10 mg sFr. 35.—
100 mg sFr. 200.—
500 mg sFr. 735.—



Application 1 and Sensor Type

Assay of K⁺-activity in *diluted urine*, whole blood, plasma, serum and aqueous solutions with solvent polymeric membrane electrodes based on Potassium Ionophore I

Literature

[8, 72–75]

Recommended Membrane Composition

1.0	wt-%	Potassium Ionophore I
65.5	wt-%	Bis(1-butylpentyl)decane-1,10-diyl diglutarate (ETH 469)*
0.5	wt-%	Potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate
33.0	wt-%	Polyvinyl chloride (high molecular weight)

* the use of bis(1-butylpentyl)adipate (BBPA) or bis(2-ethylhexyl)sebacate (DOS) leads to membrane electrodes of similar performance

Electrode Characteristics

		Required characteristics ¹⁾	Found characteristics ²⁾
Selectivity	$\log K_{KH}^{Pot}$	< 2.8	- 3.4
	$\log K_{KNa}^{Pot}$	< -3.6	- 4.1
	$\log K_{KMg}^{Pot}$	< -2.8	- 5.7
	$\log K_{KCa}^{Pot}$	< -2.9	- 5.2
Stability	Drift [mV h ⁻¹]		0.01
	Standard deviation [mV]	< 0.46	0.03
	Reproducibility [mV]		0.16
Lifetime	$\log P_{Plc}^{3)}$ ionophore	> 8.4	8.6
	plasticizer	> 12.8	10.8

¹⁾ for measurements in blood (1% interference, worst case; for details see [4, 28])

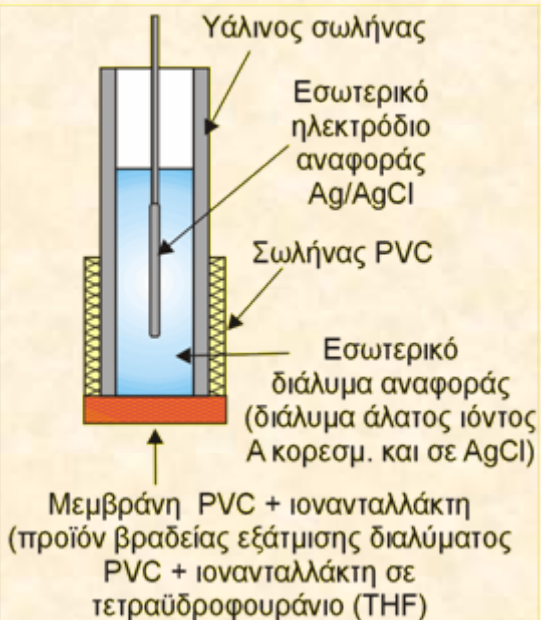
²⁾ membrane without potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate

³⁾ lipophilicity, determined by thin layer chromatography (see [29])

Application 2 and Sensor Type

Assay of K⁺-activity in *undiluted urine*, whole blood, plasma, serum, and aqueous solutions with solvent polymeric membrane electrodes based on Potassium Ionophore I

Σύγχρονοι τύποι υγρών ιονανταλλακτών - Cocktails (2/3)



Fluka 
Chemika

Ammonium Ionophore I

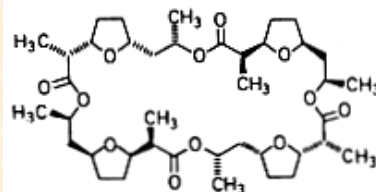
(Nonactin)

$C_{40}H_{64}O_{12}$ M_r 736.95 [6833-84-7]

Selectophore®

100 mg sFr. 75.—
1 g sFr. 560.—

09877



Application and Sensor Type

Assay of NH_4^+ -activity in aqueous solution with solvent polymeric membrane electrodes based on Ammonium Ionophore I. This ionophore is a mixture of ~75% nonactin and ~25% monactin. The latter shows no interference.

Literature

[108, 109]

Recommended Membrane Composition

1.0	wt-%	Ammonium Ionophore I
66.8	wt-%	Bis(1-butylpentyl)adipate * (BBPA)
32.2	wt-%	Polyvinyl chloride (high molecular)

* the use of bis(1-butylpentyl)decane-1,10-diyl diglutarate (ETH 469) or bis(2-ethylhexyl)sebacate (DOS) leads to membrane electrodes of similar performance

Electrode Characteristics

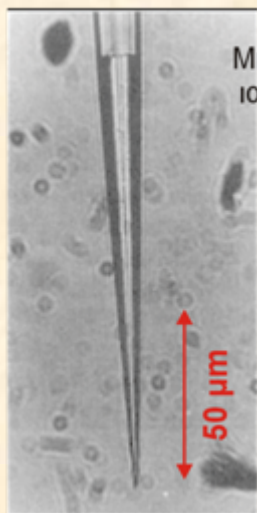
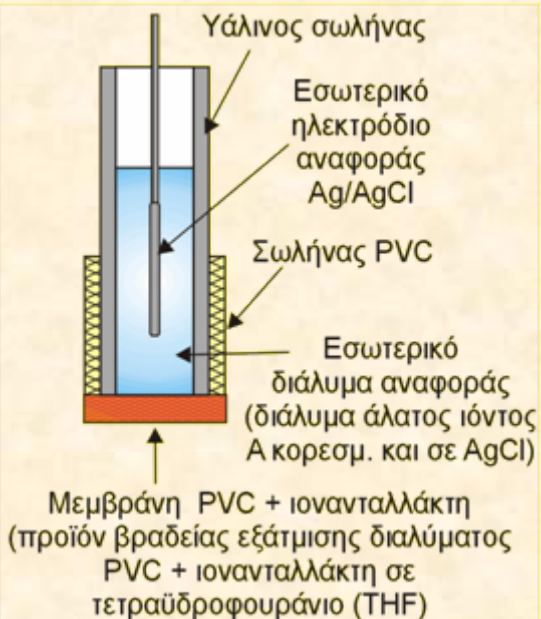
Selectivity Factors $\log K_{NH_4M}^{Pot}$, as obtained by the separate solution method (0.1 M solutions of the chloride salts) [108]:

$\log K_{NH_4H}^{Pot}$	-3.8
$\log K_{NH_4Li}^{Pot}$	-3.6
$\log K_{NH_4Na}^{Pot}$	-2.9
$\log K_{NH_4K}^{Pot}$	-0.8
$\log K_{NH_4Mg}^{Pot}$	-5.5
$\log K_{NH_4Ca}^{Pot}$	-4.8

Electrode Function, Detection Limit

Nernstian electrode response with a detection limit at $\log a_{NH_4} = -5.8$ (NH_4Cl solutions)

Σύγχρονοι τύποι υγρών ιονανταλλακτών - Cocktails (3/3)



Fluka 
Chemika

Ionophores and Cocktails

19

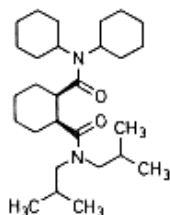
Lithium Ionophore III

(ETH 1810; N,N-Dicyclohexyl-N',N'-diisobutyl-cis-cyclohexane-1,2-dicarboxamide)
 $C_{28}H_{50}N_2O_2$ M_r 446.72 [99281-50-2]

62558

Selectophore®

50 mg sFr. 140.—
250 mg sFr. 550.—



Application and Sensor Type

Assay of Li^+ -activity in whole blood, plasma and serum (therapeutical Li^+ -range) with solvent polymeric membrane electrodes based on Lithium Ionophore III

Literature

[38, 38b]

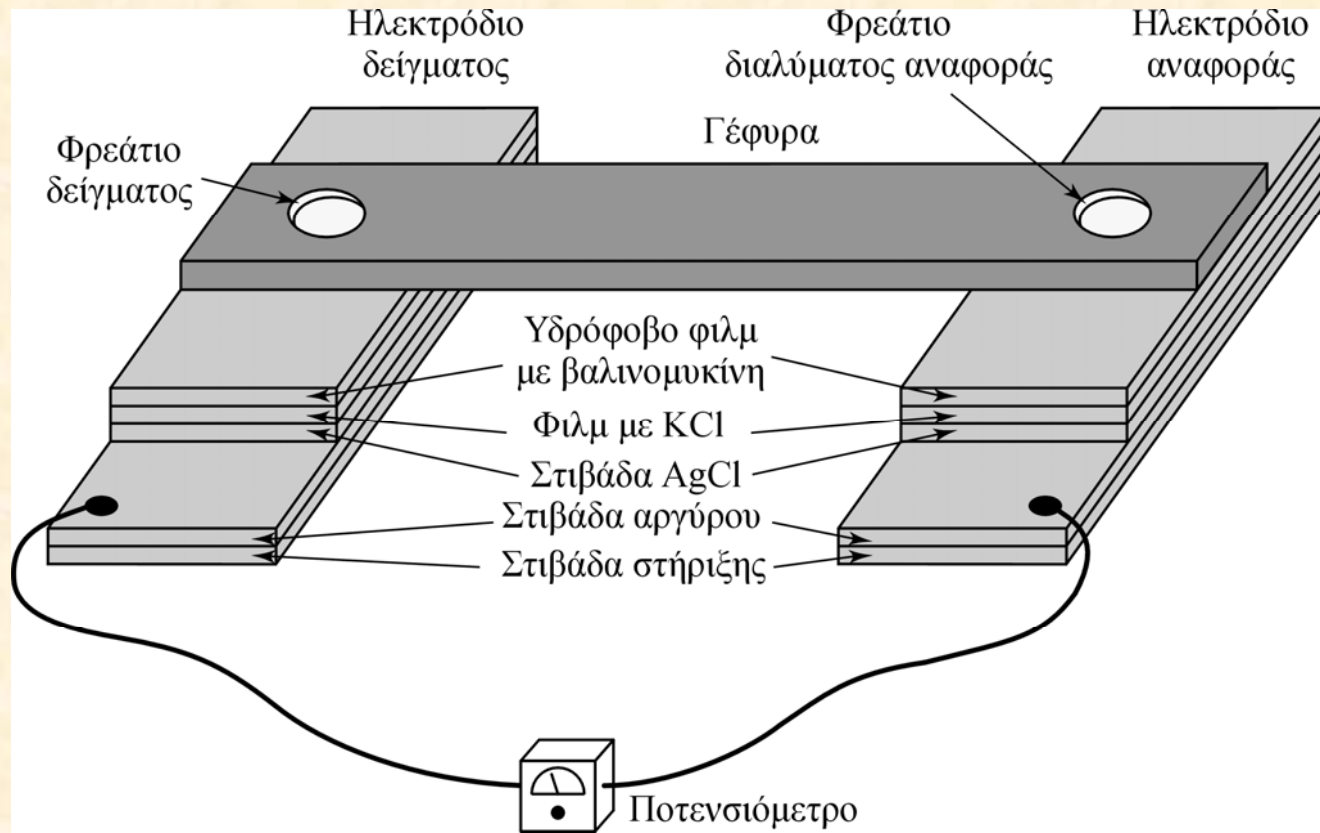
Recommended Membrane Composition

1.2	wt-%	Lithium Ionophore III (ETH 1810)
65.6	wt-%	2-Nitrophenyl octyl ether (o-NPOE)
0.4	wt-%	Potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate
32.8	wt-%	Polyvinyl chloride (high molecular weight)

Electrode Characteristics

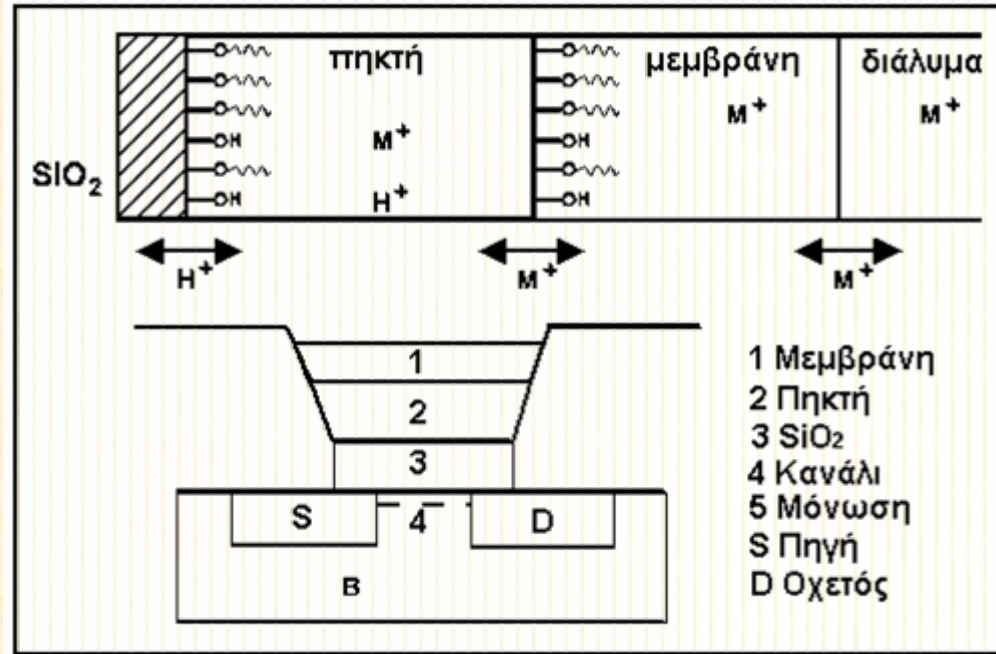
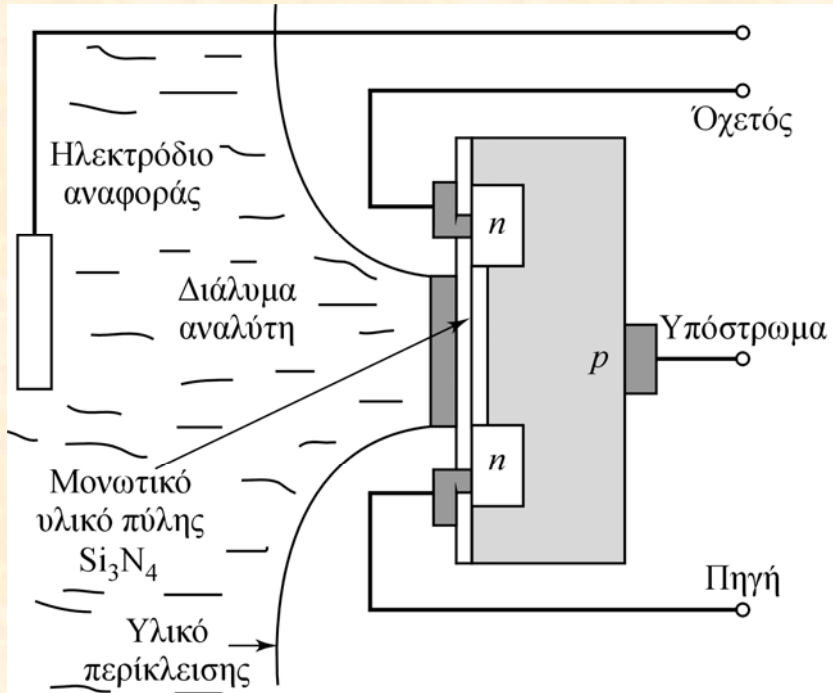
		Required characteristics, blood ¹⁾	Found characteristics
Selectivity	$\log K_{LiH}^{Pot}$	< -2.1	1.0
	$\log K_{LiNa}^{Pot}$	< -4.3	-2.3 (-2.45) ²⁾
	$\log K_{LiK}^{Pot}$	< -2.8	-2.6
	$\log K_{LiMg}^{Pot}$	< -3.5	-4.0
	$\log K_{LiCa}^{Pot}$	< -3.6	-2.7
Stability	Drift [$mV h^{-1}$]		0.02

Πολυστιβαδικά ιονανταλλακτικά ηλεκτρόδια



Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες που βασίζονται σε **πολυστιβαδικές μεμβράνες** με ακινητοποιημένα αντιδραστήρια.

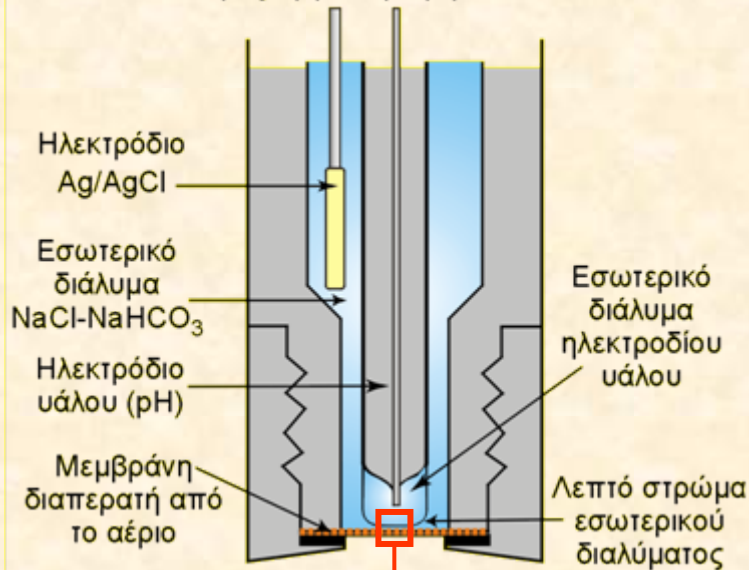
Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια με Τρανζίστορ Επίδρασης Πεδίου (ISFET)



- Τσίπ πυριτίου τύπου p στην επιφάνεια του οποίου υπάρχουν δύο περιοχές τύπου n, η **πηγή** και ο **οχετός**, σε μικρή απόσταση μεταξύ τους.
- Η κατασκευή αυτή καλύπτεται από ένα μονωτικό στρώμα (SiO_2 η Si_3N_4)
- Στο στρώμα αυτό **ακινητοποιείται μία πηκτή που περιέχει ιόντα M και αυτή καλύπτεται από μια εκλεκτική μεμβράνη ως προς ένα ιόν, M.**
- Όταν το δείγμα περιέχει το ιόν M, στη μεσεπιφάνεια μεμβράνης-διαλύματος δημιουργείται μια διαφορά δυναμικού που δημιουργεί **αγωγιμότητα** στην περιοχή ανάμεσα στην πηγή και τον οχετό που ονομάζεται κανάλι.

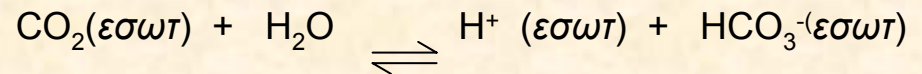
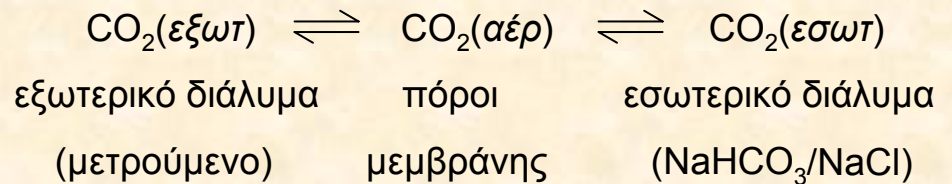
Ηλεκτρόδια αερίων (1/2)

Προς όργανο μετρήσεων



Αέρια φάση
(πόροι υδρόφοβης μεμβράνης)

Τυπικό παράδειγμα: **Ηλεκτρόδιο CO₂**



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

Ισχύει:
$$\frac{(\alpha_{\text{H}^+})_{\text{εσωτ}} (\alpha_{\text{HCO}_3^-})_{\text{εσωτ}}}{(\alpha_{\text{CO}_2})_{\text{εξωτ}}} = K$$

Για ένα ουδέτερο μόριο όπως το CO₂ ισχύει ότι $\alpha_{\text{CO}_2} = [\text{CO}_2]$, οπότε

$$\frac{(\alpha_{\text{H}^+})_{\text{εσωτ}} (\alpha_{\text{HCO}_3^-})_{\text{εσωτ}}}{[\text{CO}_2]_{\text{εξωτ}}} = K \quad \text{ή} \quad \frac{(\alpha_{\text{H}^+})_{\text{εσωτ}}}{[\text{CO}_2]_{\text{εξωτ}}} = \frac{K}{(\alpha_{\text{HCO}_3^-})_{\text{εσωτ}}} = K_g$$

$$(\alpha_{\text{H}^+})_{\text{εσωτ}} = \alpha_1 = K_g [\text{CO}_2]_{\text{εξωτ}}$$

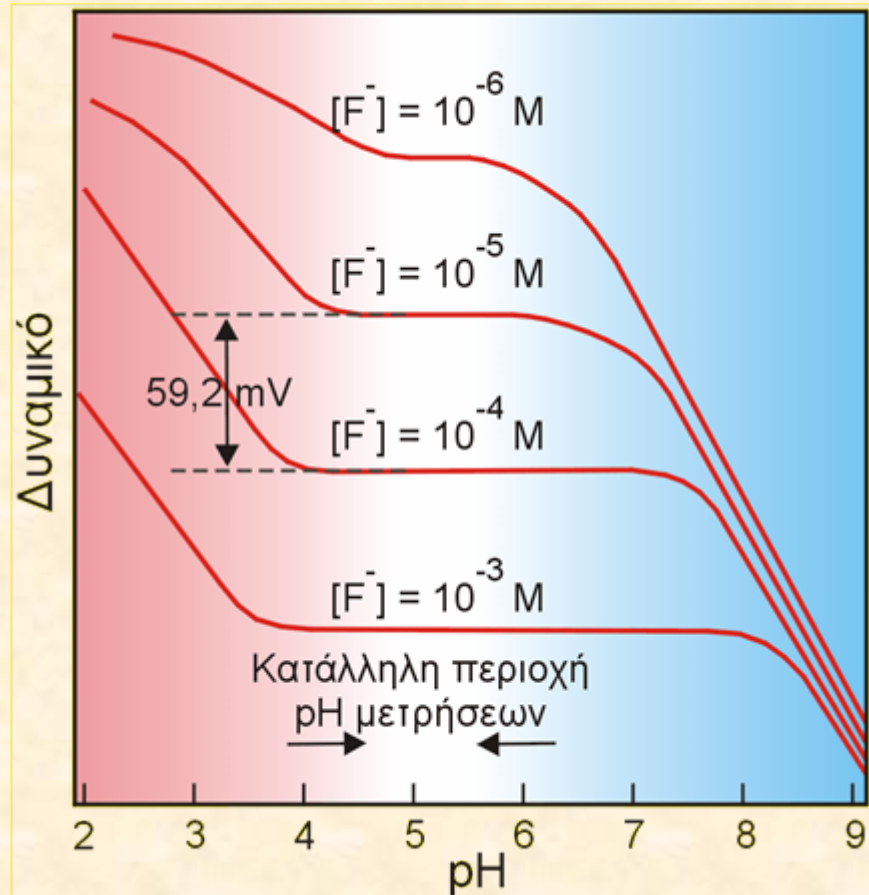
$$E_{\text{ενδ}} = E' + 0,059 \log K_g [\text{CO}_2]_{\text{εξωτ}} = E'' + 0,059 \log [\text{CO}_2]_{\text{εξωτ}}$$

Ηλεκτρόδια αερίων (2/2)

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)

Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια: Τυπικές εφαρμογές (ηλεκτρόδιο F⁻) (1/2)



Προσδιορισμός F⁻ σε φυσικά ύδατα:

- 1) Παρασκευή προτύπων 10^{-3} , 10^{-4} , ..., 10^{-6} M
- 2) Πρότυπα και άγνωστα αναμιγνύονται 1+1 με διάλυμα **TISAB**
- 3) Μέτρηση προτύπων / Χάραξη καμπύλης εργασίας
- 4) Μέτρηση αγνώστων

TISAB (Total Ionic Strength Adjusting Buffer):

0,50 M NaCl (ρύθμιση ιοντικής ισχύος)

0,10 M CH₃COOH/Na (ρύθμιση σε pH 5)

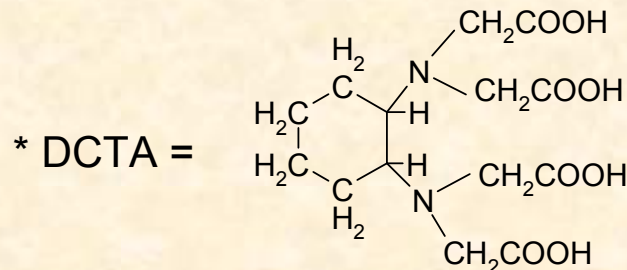
0,0010 M DCTA* ή κιτρικό Na (αποδέσμευση F⁻)



Αίτια αποκλίσεων

Όξινη περιοχή: $\text{H}^{+} + \text{F}^{-} \rightleftharpoons \text{HF}$

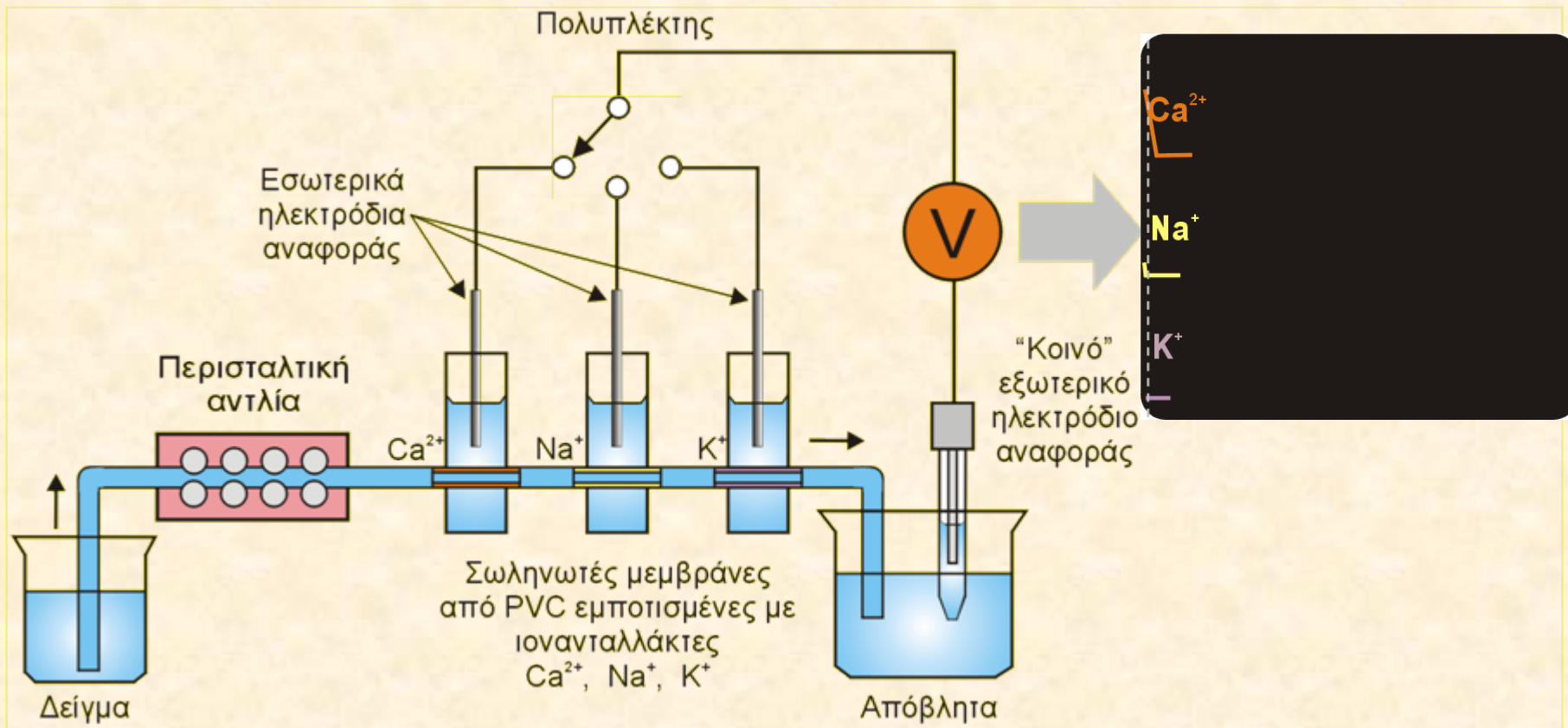
Αλκαλική περιοχή: $\text{LaF}_3 + \text{OH}^{-} \rightleftharpoons \text{La}(\text{OH})\text{F}_2 + \text{F}^{-}$



Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια: Τυπικές εφαρμογές (2/2)

Κλινικοί αναλυτές ηλεκτρολυτών:

Πολύπλεξη εκλεκτικών ηλεκτροδίων σε συστήματα συνεχούς ροής (αρχή)

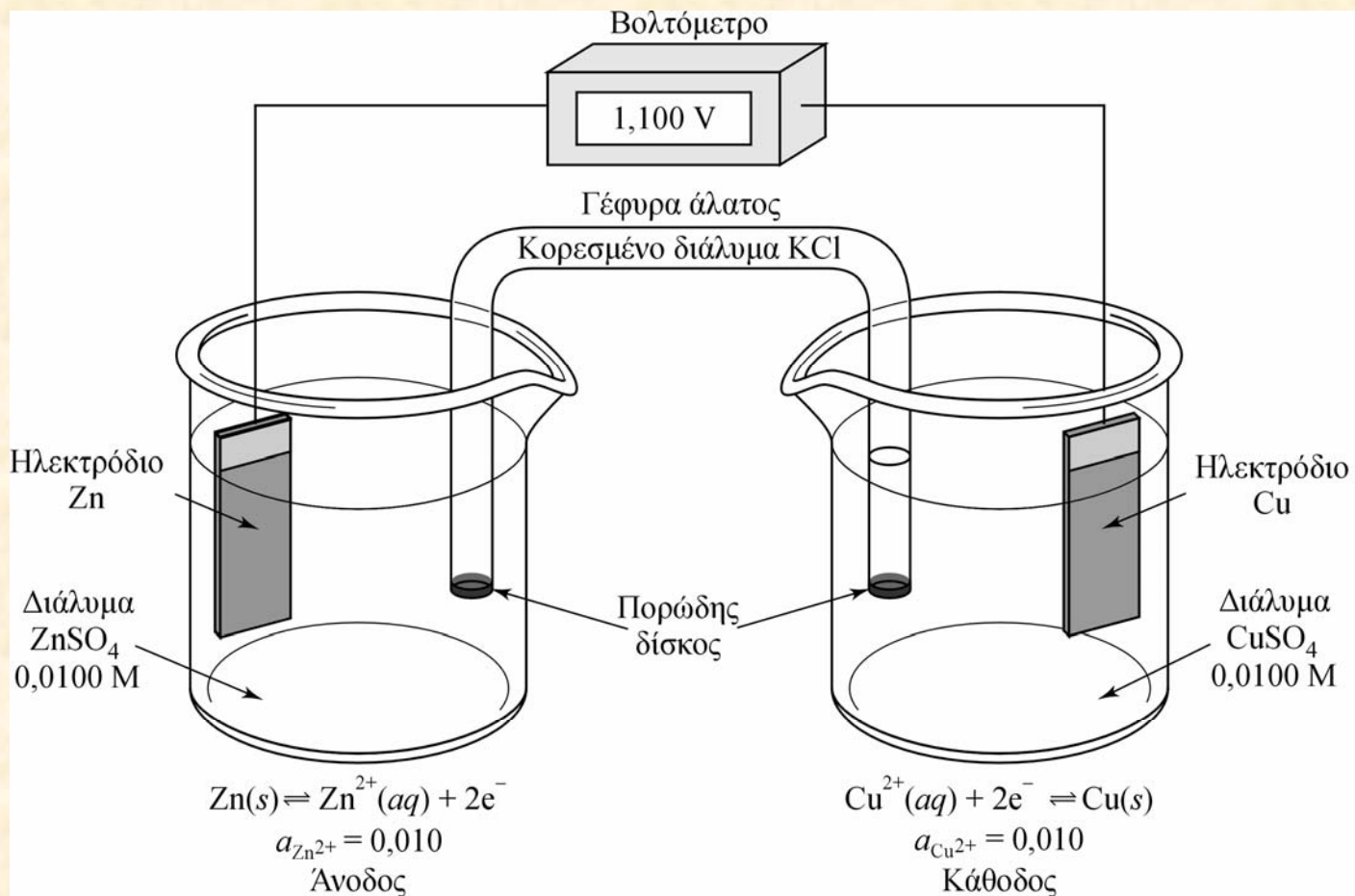


Βολταμμετρία

(Βολτ-Αμπερ-μετρώ)

- Γενικές αρχές
- Ηλεκτροδιακές διεργασίες
- Ηλεκτρόδια εργασίας
- Πολαρογραφίες
- Αμπερομετρία / Αμπερομετρικοί ανιχνευτές

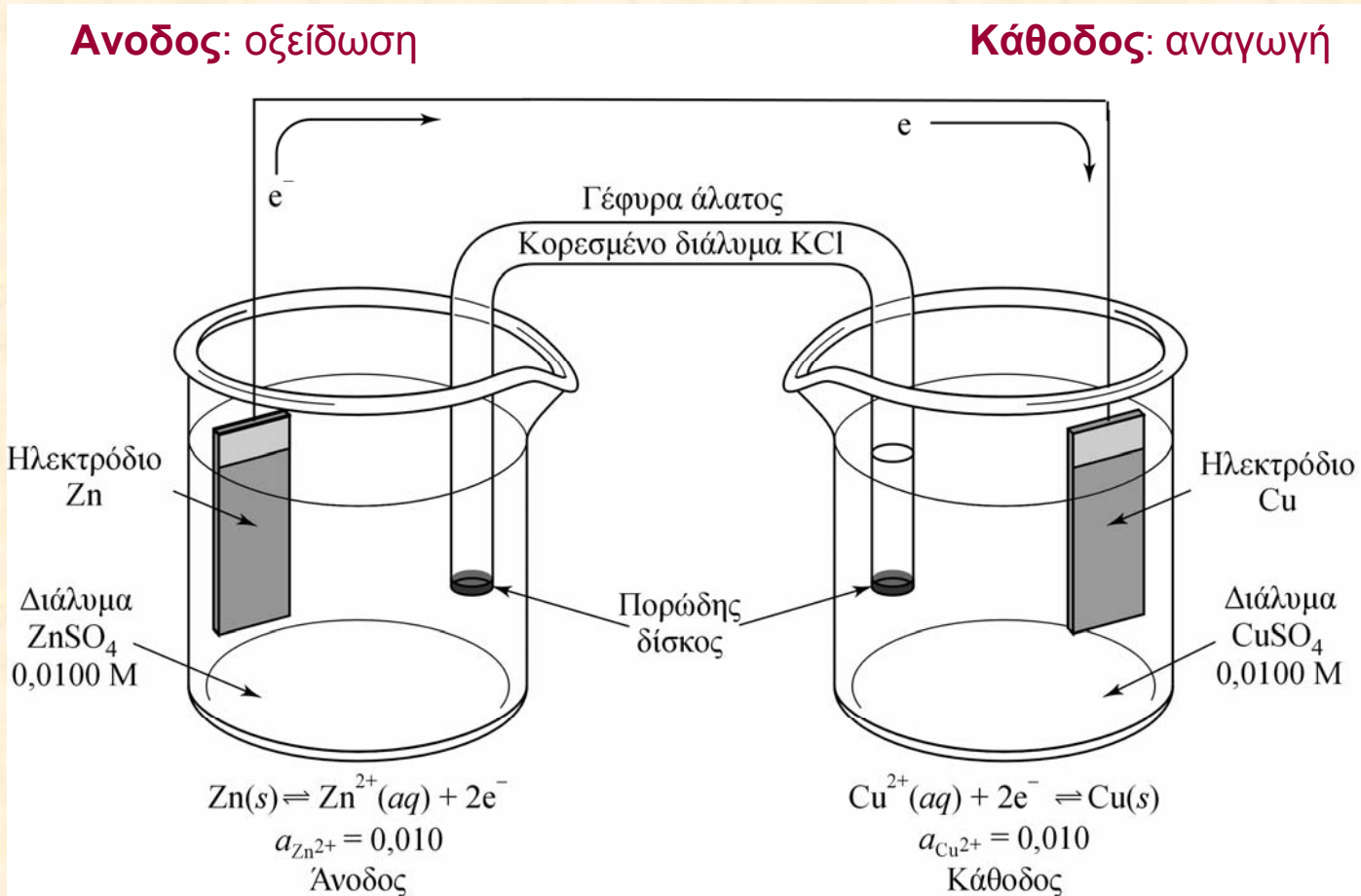
Δυναμικές τεχνικές: Δυναμικά ισορροπίας (1/2)



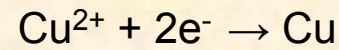
$$E_{Zn^{2+}, Zn} = E^0_{Zn^{2+}, Zn} - \frac{0.05916}{n} \log \frac{1}{a_{Zn^{2+}}} = -0.763 \quad E_{Cu^{2+}, Cu} = E^0_{Cu^{2+}, Cu} - \frac{0.05916}{n} \log \frac{1}{a_{Cu^{2+}}} = +0.337$$

$$\Delta E = E_{\delta} - E_{\alpha} = E_{Cu^{2+}, Cu} - E_{Zn^{2+}, Zn} = 0.337 - (-0.763) = 1.1$$

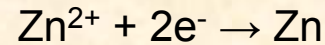
Δυναμικές τεχνικές: Δυναμικά ισορροπίας (2/2)



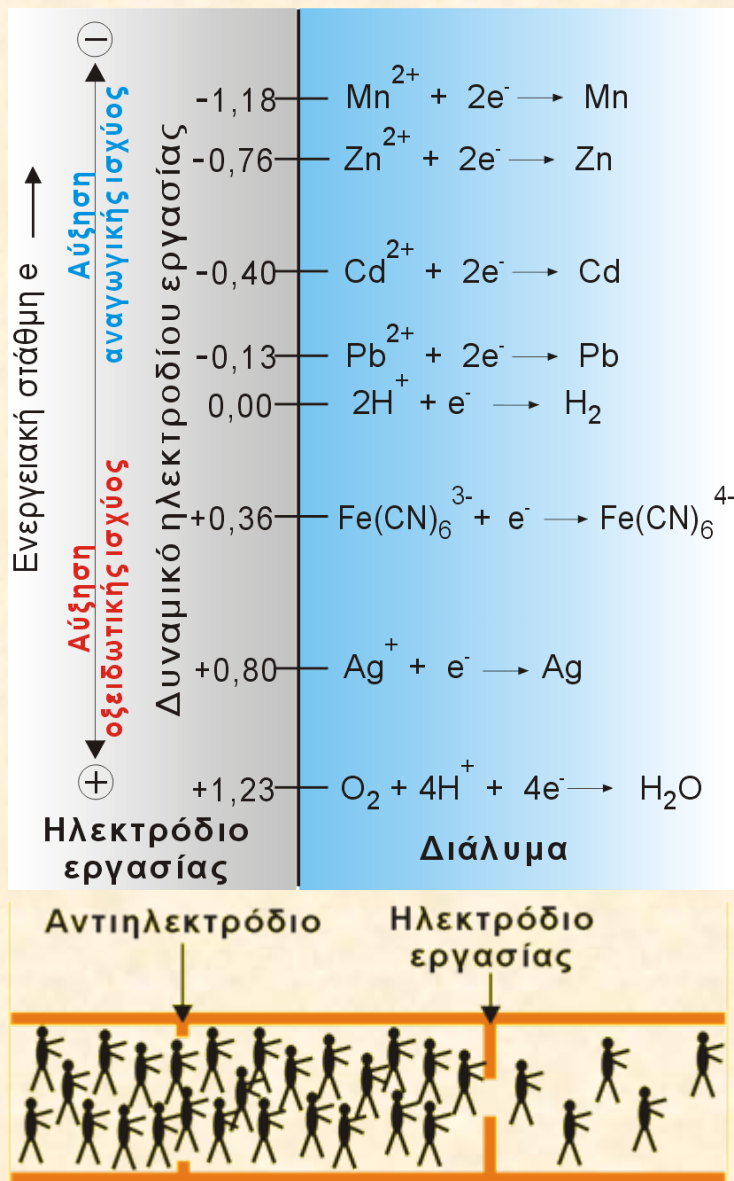
Δεξιό ημιστοιχείο:



Αριστερό ημιστοιχείο:



Δυναμικές τεχνικές: Ιδιότητες ηλεκτροδίου εργασίας



Δυναμικά ισοροπίας: Προβλέπονται από την εξίσωση Nernst.

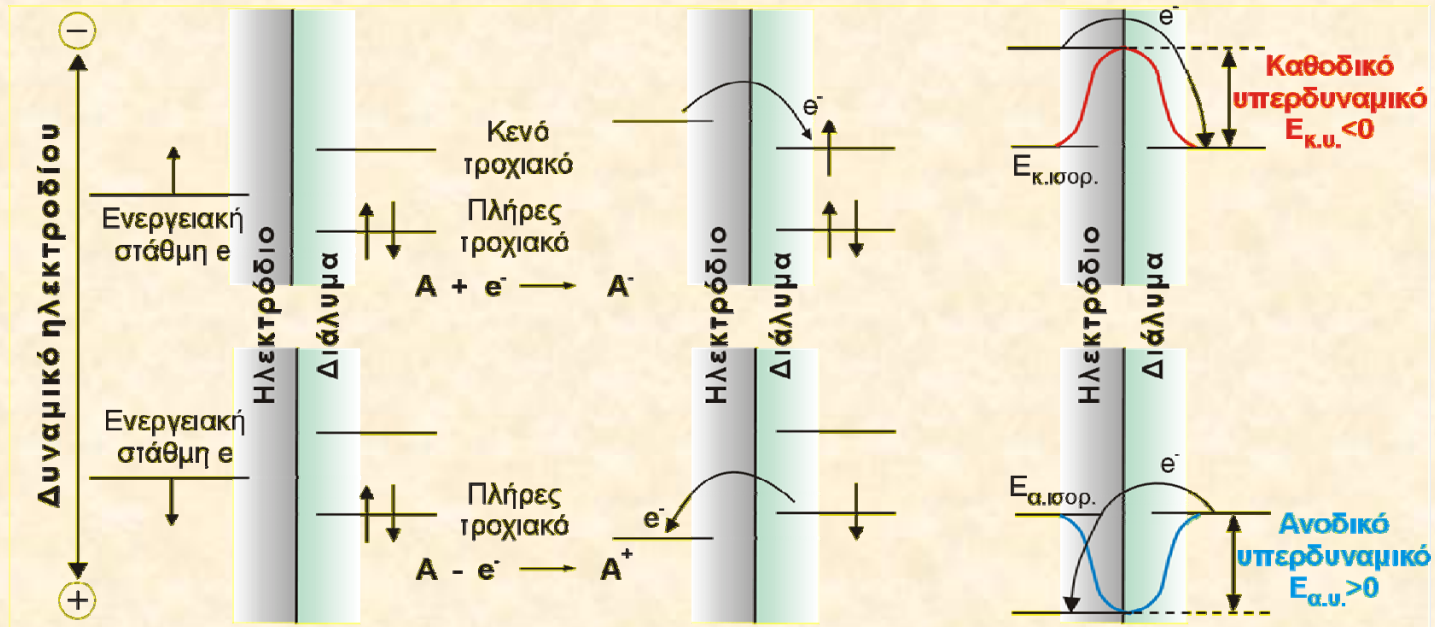
Εξωτερική ρύθμιση του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας το καθιστά **κατά βούληση αναγωγικό** (αλγεβρικών μικρότερα δυναμικά) ή **οξειδωτικό** (αλγεβρικών μεγαλύτερα δυναμικά) σώμα, ανάλογα και με τη φύση των χημικών σωματιδίων που υπάρχουν στο διάλυμα.

Η εξάρτηση του παρατηρούμενου ρεύματος από το εφαρμοζόμενο δυναμικό παρέχει **ποιοτικές** (δυναμικό) και **ποσοτικές** (ρεύμα) αναλυτικές πληροφορίες

Το **ηλεκτρόδιο εργασίας** πρέπει:

- 1) Να παρέχει μόνο ηλεκτροδιακές και όχι χημικές αντιδράσεις (χημικώς αδρανής αγωγός π.χ. Pt, C)
- 2) Να έχει μικρή επιφάνεια (σε σχέση με το **αντιηλεκτρόδιο**) ώστε να **καθορίζει** το ρεύμα που διαρρέει τη κυψελίδα.
- 3) Να χαρακτηρίζεται από όσο το δυνατόν μεγαλύτερη **περιοχή** (δυναμικών) **πόλωσης**, ώστε να επιτρέπει τη μέτρηση μεγαλύτερης ποικιλίας ηλεκτρνεργών σωματιδίων (που δρουν ως **αποπολωτές**).

Δυναμικές τεχνικές: Υπερδυναμικά ηλεκτροδίων (1/2)



Ανάλυση εφαρμοζόμενης τάσης σε ηλεκτρολυτικό στοιχείο:

$$E_{εφ} = (E_{\alpha} - E_{\kappa}) + iR$$

Παρουσία υπερδυναμικών: $E_{εφ} = (E_{\alpha} + E_{\alpha.υ.}) - (E_{\kappa} + E_{\kappa.υ.}) + iR =$

$$= (E_{\alpha,ισορ} - E_{\kappa,ισορ}) + (E_{\alpha.υ.} - E_{\kappa.υ.}) + iR$$

Θεωρητική τάση διάσπασης

(οι επιμέρους τιμές υπολογίζονται από την εξίσωση Nernst)

Υπέρταση

(δεν μπορεί να υπολογισθεί θεωρητικά. Μπορεί να εκτιμηθεί από πειραματικές παρατηρήσεις)

Δυναμικές τεχνικές: Υπερδυναμικά ηλεκτροδίων (1/2)

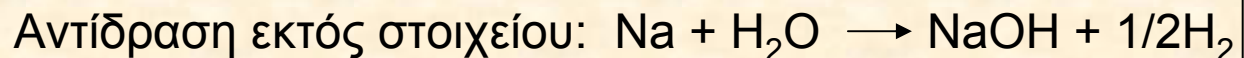
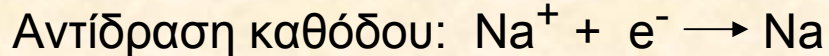
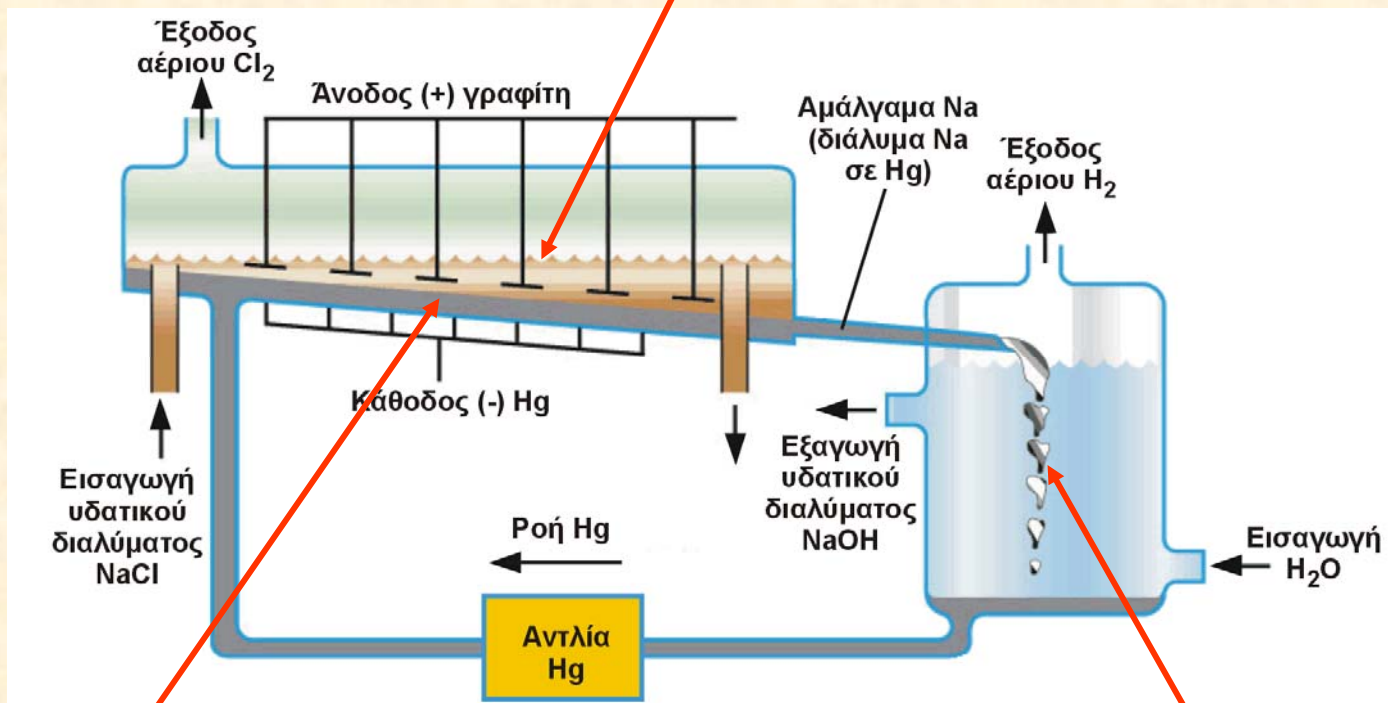
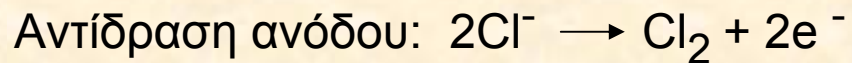
Παράγοντες που καθορίζουν την τιμή των υπερδυναμικών (E_U)

1. **Είδος ηλεκτροδίου:** Τα υπερδυναμικά αυξάνουν (απολύτως), όσο πιο “μαλακό” είναι το μέταλλο. Ιδιαίτερα μεγάλες τιμές αναμένονται στην περίπτωση του Hg.
2. **Ηλεκτροδιακή αντίδραση:** Ιδιαίτερα μεγάλα (απολύτως) υπερδυναμικά αναμένονται όταν υπάρχει έκλυση αερίων.
3. **Πυκνότητα ρεύματος:** Όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα ρεύματος, τόσο αυξάνουν (απολύτως) τα υπερδυναμικά.

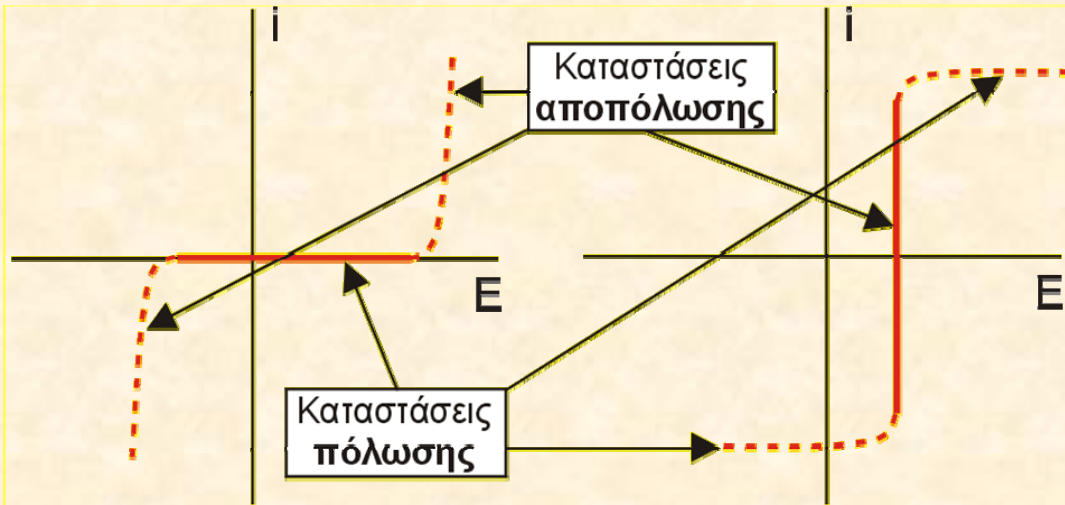
Τυπικά παραδείγματα υπερδυναμικών				
Υλικό ηλεκτροδίου	Υπερδυναμικά (πειραματικές τιμές), V			
	Πυκνότητα ρεύμ.: 0,010 A/cm ²		Πυκνότητα ρεύμ.: 1,0 A/cm ²	
	H(+1) → H(0)	O(-2) → O(0)	H(+1) → H(0)	O(-2) → O(0)
Pt (λείος)	-0,068	+0,85	-0,676	+1,49
Pt (“μαύρος”)	-0,030	+0,52	-0,048	+0,76
Au	-0,39	+0,96	-0,80	+1,63
Hg	-1,1	-	-1,1	-
Bi	-1,05	-	-1,23	-

Τυπική βιομηχανική αξιοποίηση του μεγάλου καθοδικού υπερδυναμικού του Hg

Βιομηχανική παραγωγή NaOH με ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl



Δυναμικές τεχνικές: Πόλωση ηλεκτροδίων



Πολωμένο ηλεκτρόδιο:

- Πολλαπλές θέσεις ισορροπίας (μηδενικό ρεύμα σε ευρεία περιοχή δυναμικών -για πόλωση ενεργοποίησης-).
- Δυναμικά μη καθοριζόμενα από την εξίσωση Nernst.
- Μικρές (επιβαλλόμενες) μεταβολές ρεύματος οδηγούν σε μεγάλες μεταβολές δυναμικού.
- Μεταβολές δυναμικού δεν συνεπάγονται μεταβολές ρεύματος.

Είδη πόλωσης:

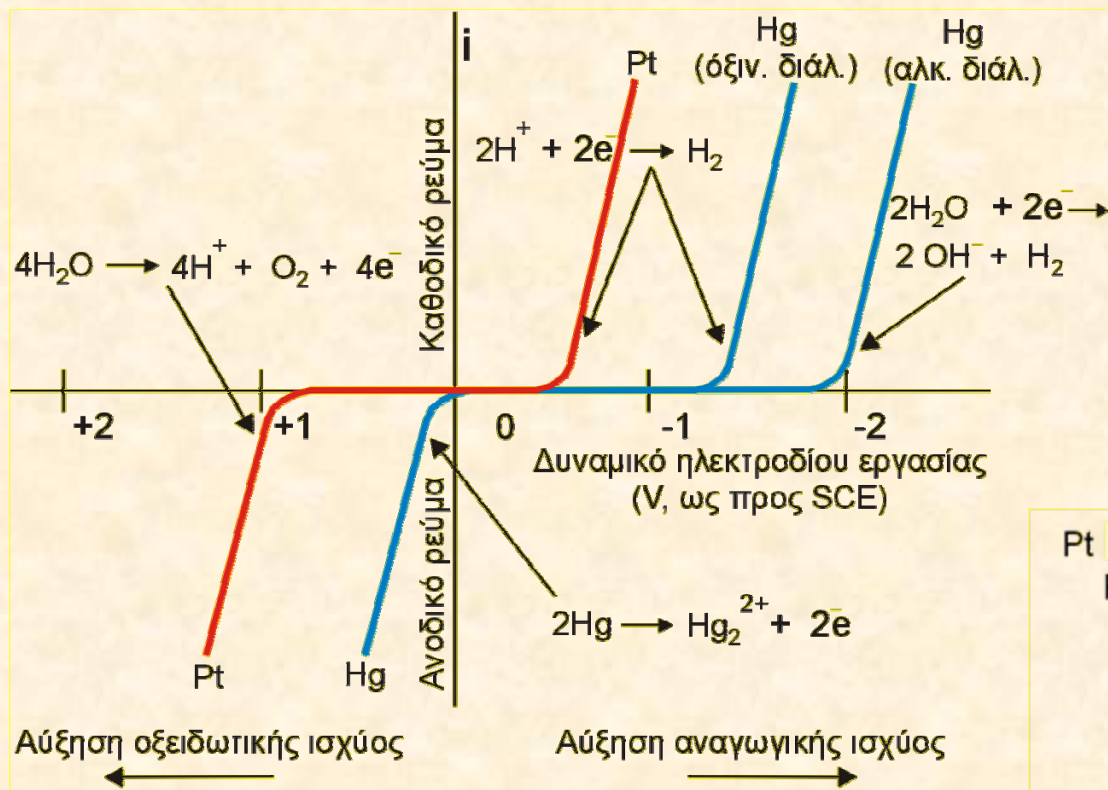
- Πόλωση ενεργοποίησης (δυναμικό όχι ικανό να προκαλέσει ηλεκτροδιακή αντίδραση).
- Πόλωση συγκέντρωσης (μεταφορά μάζας ανεπαρκής για αύξηση της ροής ρεύματος).

Αποπόλωση:

Επέρχεται όταν ξεκινάει ηλεκτροδιακή αντίδραση (δίνεται η δυνατότητα εισόδου/εξόδου ηλεκτρονίων στα ή από τα ηλεκτρόδια) και εφόσον υπάρχει αρκετή ποσότητα ηλεκτρενεργής ουσίας στο ηλεκτρόδιο για συντήρηση ή κάλυψη του ζητούμενου ρεύματος.

Σχεδόν ιδανικά μη πολώσιμα ηλεκτρόδια (για μικρά όμως ρεύματα) είναι τα ηλεκτρόδια αναφοράς (συντηρούν σταθερά το δυναμικό τους).

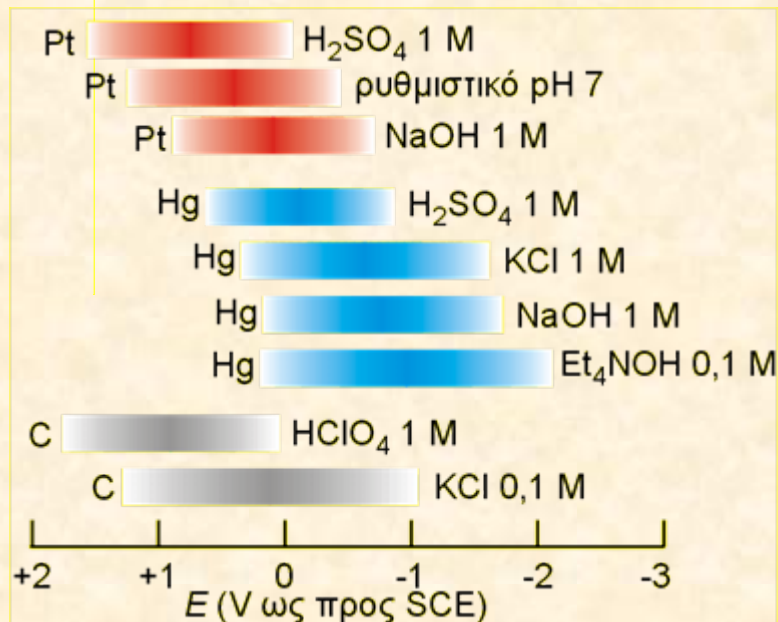
Δυναμικές τεχνικές: Περιοχές πόλωσης μικροηλεκτροδίων



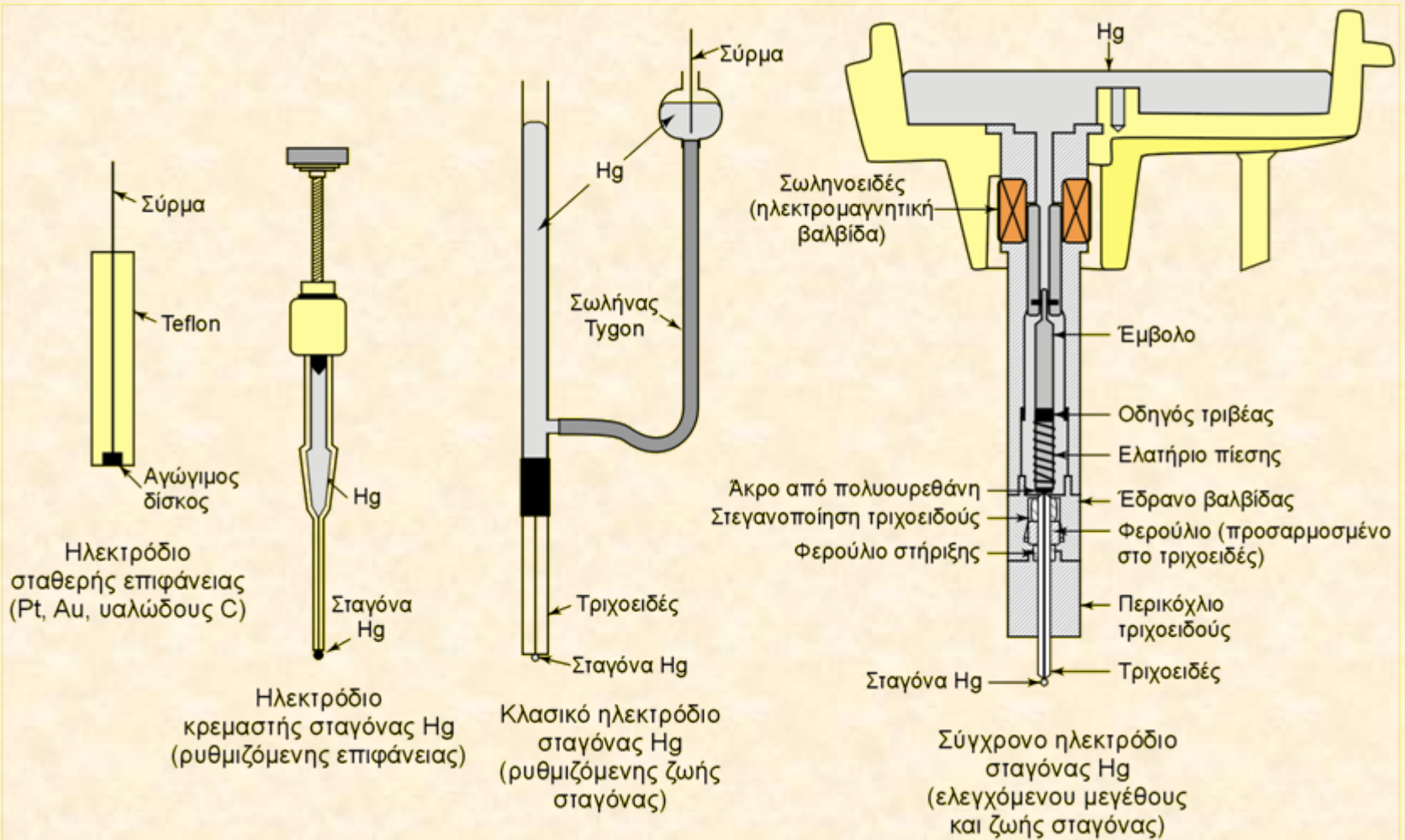
Τα ηλεκτρόδια υδραργύρου χρησιμοποιούνται για προσδιορισμό ενώσεων που υπόκεινται σε ηλεκτροδιακές αντιδράσεις αναγωγής.

Τα ηλεκτρόδια ευγενών μετάλλων είναι καταλληλότερα για προσδιορισμό ενώσεων που υπόκεινται σε ηλεκτροδιακές αντιδράσεις οξείδωσης.

Ευρεία περιοχή πόλωσης του ηλεκτροδίου εργασίας εξασφαλίζει μεγαλύτερο "παράθυρο παρατήρησης". Έτσι, μπορεί να προσδιορισθεί μεγαλύτερη ποικιλία ουσιών (που μπορούν να προκαλέσουν αποπόλωση) με μια βολταμετρική τεχνική.

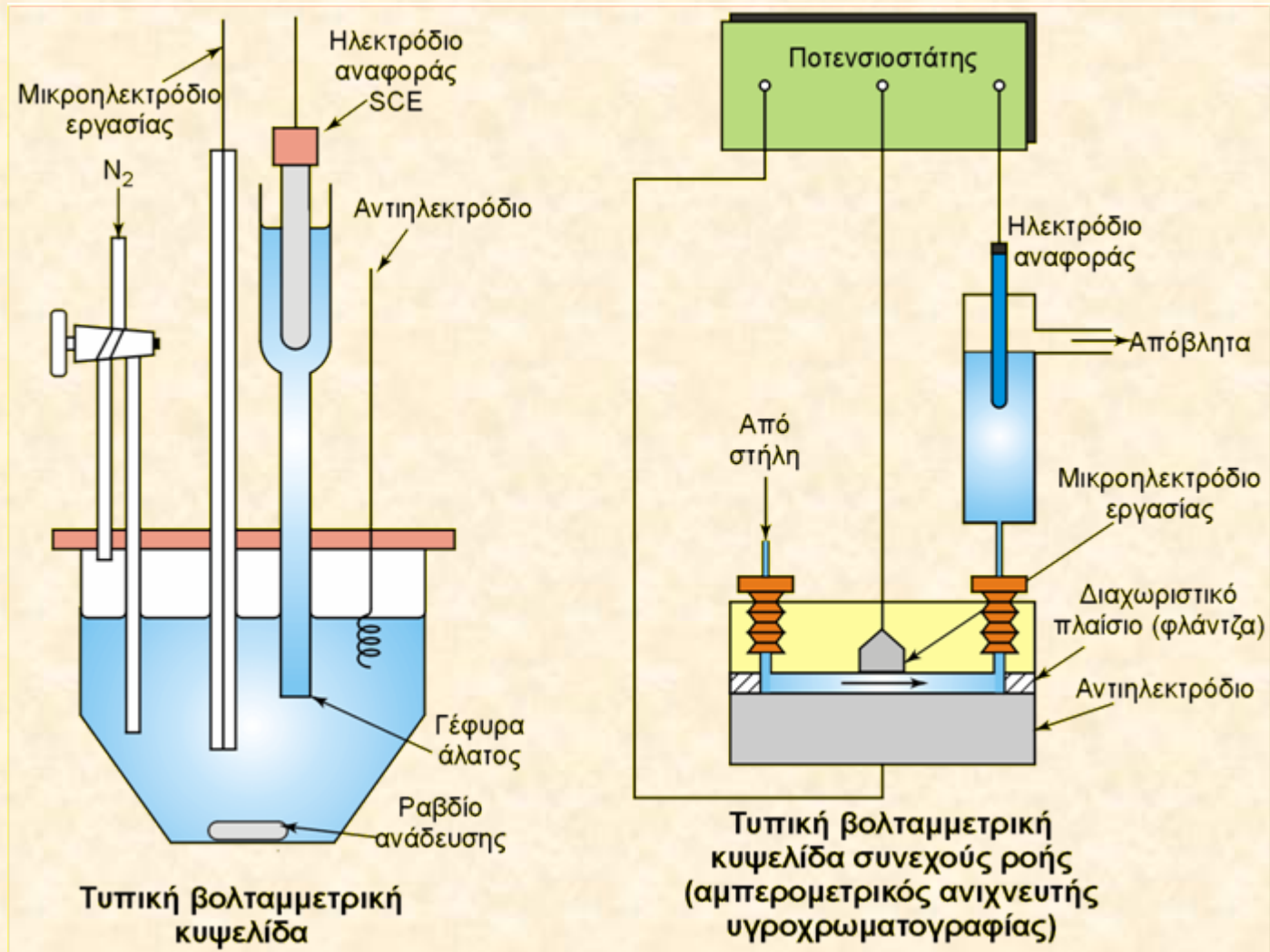


Βολταμετρία: Ηλεκτρόδια εργασίας

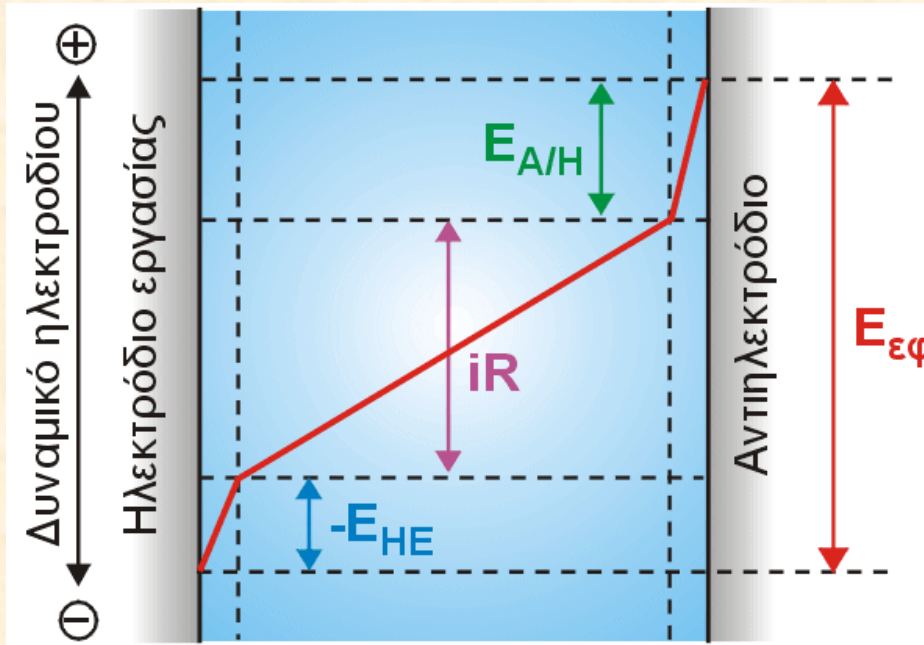


Υπενθύμιση: Πολαρογραφία είναι η βολταμετρία με σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου (ανανεούμενης σταγόνας)

Βολταμετρία: Κυψελίδες



Ποτενσιοστατικός έλεγχος: Για ποιο λόγο; (1/2)



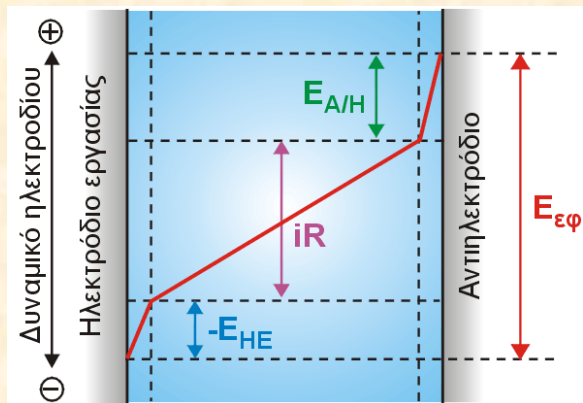
Σταθερή εφαρμοζόμενη τάση
Απουσία ποτενσιοστατικού
ελέγχου
(Brute force electrolysis)

Ισχύει πάντοτε:

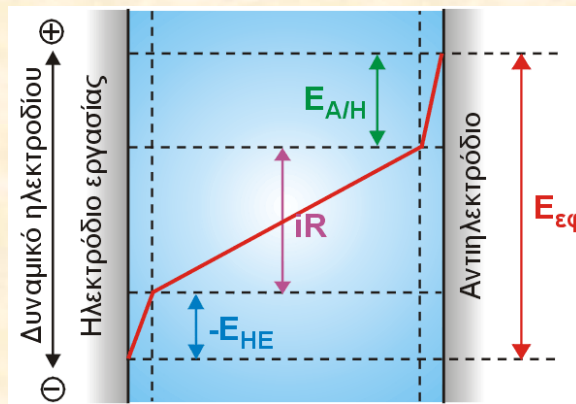
$$E_{\varepsilon\varphi} = (E_{\text{αν}} - E_{\text{καθ}}) + iR, \quad \text{εδώ: } E_{\varepsilon\varphi} = (E_{A/H} - E_{HE}) + iR$$

Εάν $E_{\varepsilon\varphi}$ = σταθερό, τότε επειδή η i μεταβάλλεται κατά την ηλεκτρόλυση, τα δυναμικά $E_{A/H}$ και E_{HE} δεν διατηρούνται σταθερά.

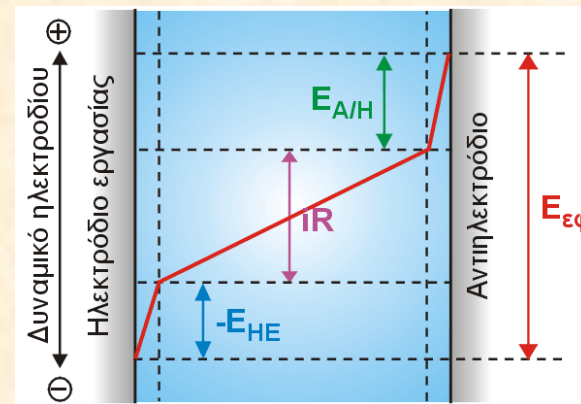
Στο παράδειγμα η τιμή του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας (εδώ κάθοδος) μεταβάλλεται οπότε **χάνεται η εκλεκτικότητα** της απόθεσης (σταδιακή αύξηση της αναγωγικής ισχύος).



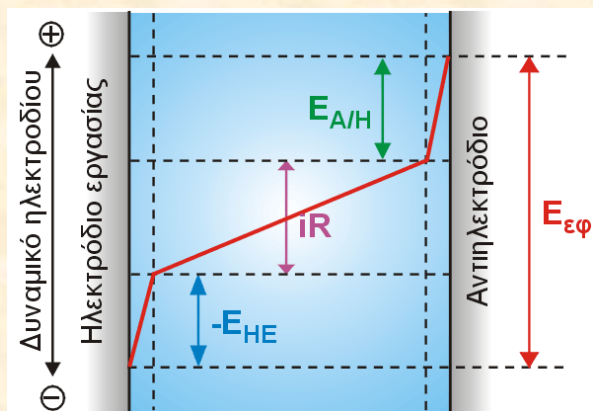
Frame 1



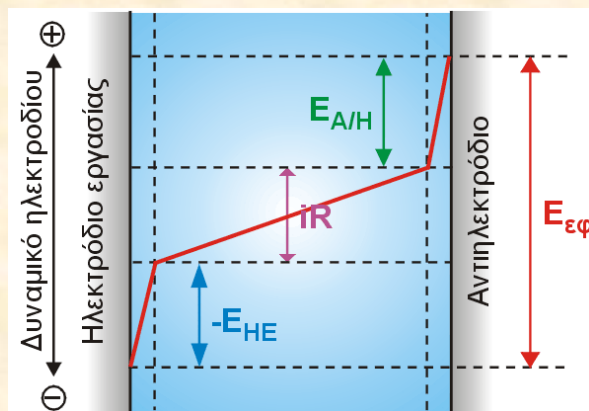
Frame 2



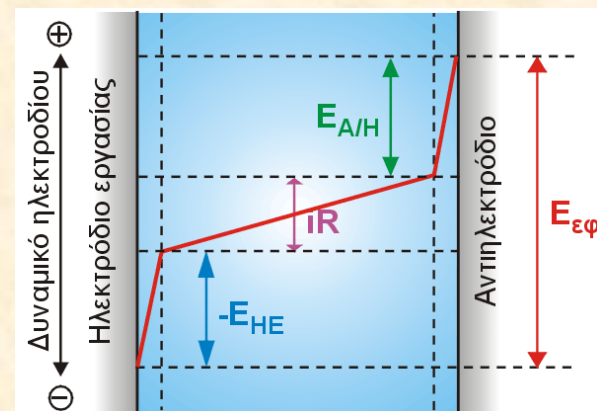
Frame 3



Frame 4

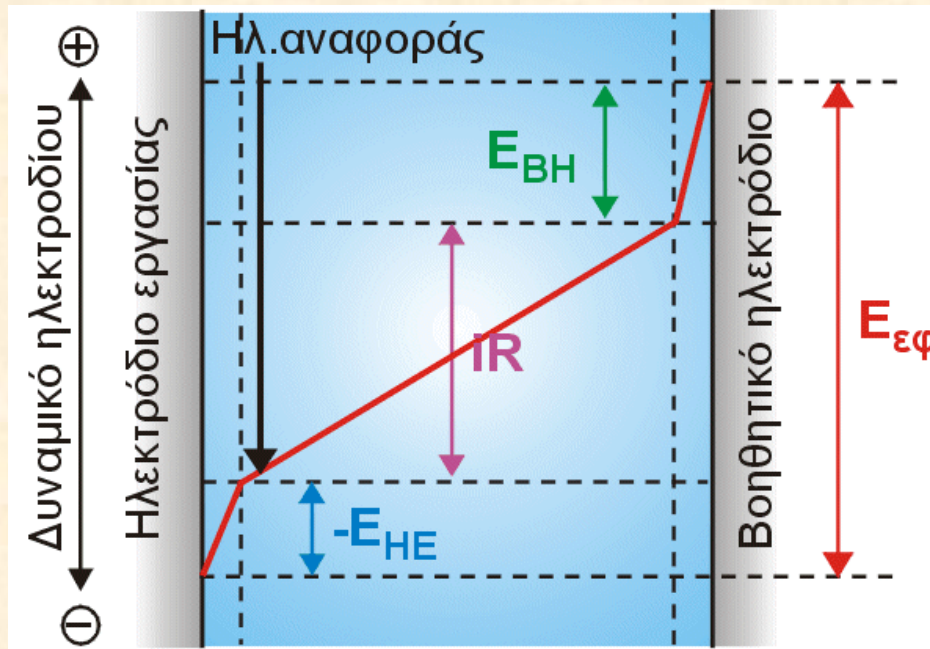


Frame 5



Frame 6

Ποτενσιοστατικός έλεγχος: Για ποιο λόγο; (2/2)



Ηλεκτρόλυση με
Ποτενσιοστατικό έλεγχο

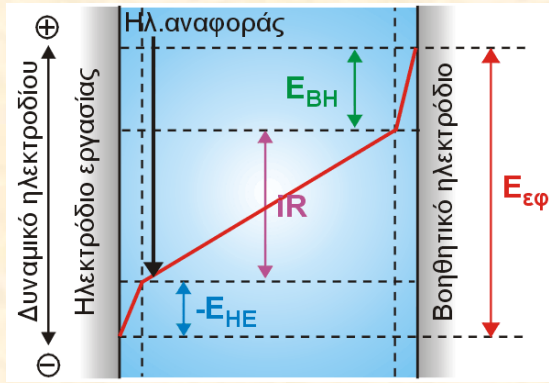
Η εφαρμοζόμενη τάση τώρα
μεταβάλλεται

Απαιτείται η παρουσία
ηλεκτροδίου αναφοράς

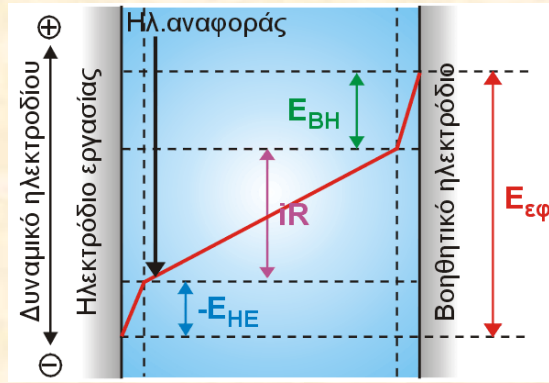
Ισχύει πάντοτε: $E_{\epsilon\phi} = (E_{\alpha\nu} - E_{\kappa\alpha\theta}) + iR$, εδώ: $E_{\epsilon\phi} = (E_{BH} - E_{HE}) + iR$

Τώρα ο **Ποτενσιοστάτης** μεταβάλλει την $E_{\epsilon\phi}$ έτσι, ώστε το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας (E_{HE}) να διατηρείται **σταθερό**.

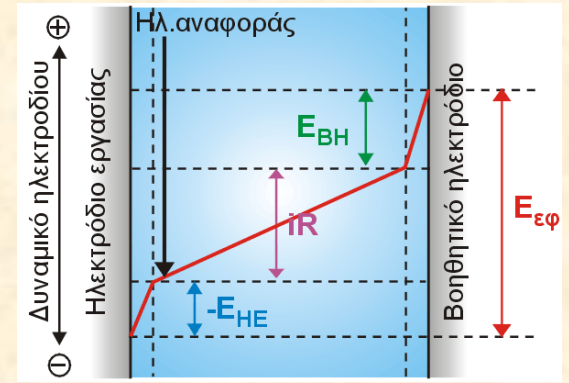
Στο παράδειγμα η τιμή του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας (εδώ κάθοδος) παραμένει σταθερή και **διατηρείται η εκλεκτικότητα** της απόθεσης (η αναγωγική ισχύς παραμένει σταθερή).



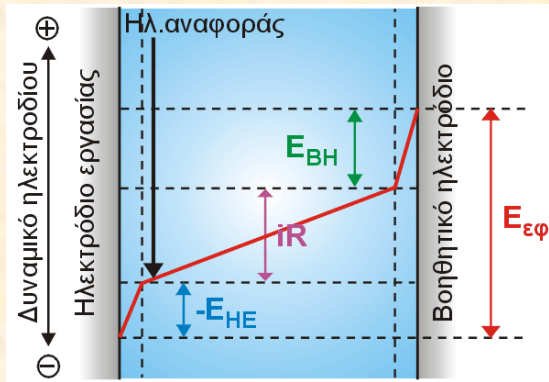
Frame 1



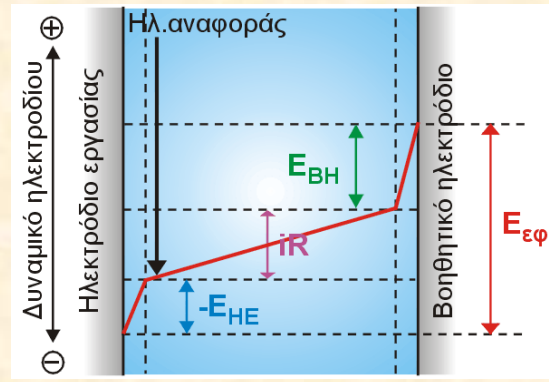
Frame 2



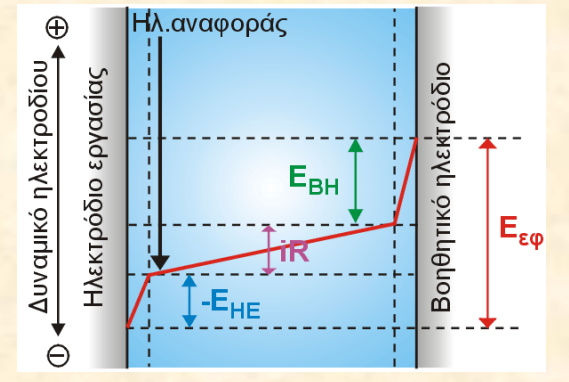
Frame 3



Frame 4

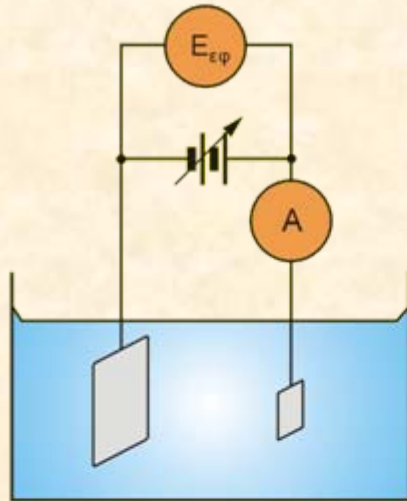


Frame 5

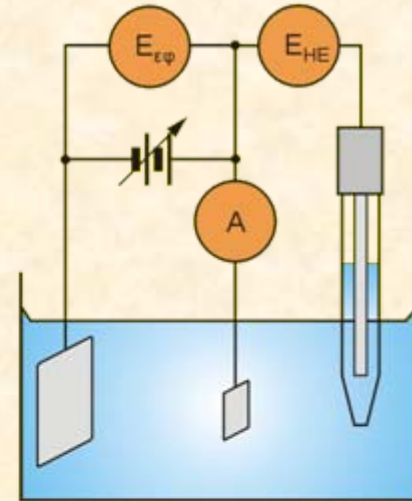


Frame 6

Ποτενσιοστατικός έλεγχος: Οργανολογία (1/2)



A/H (αντιηλεκτρόδιο) HE (ηλ. εργασίας)

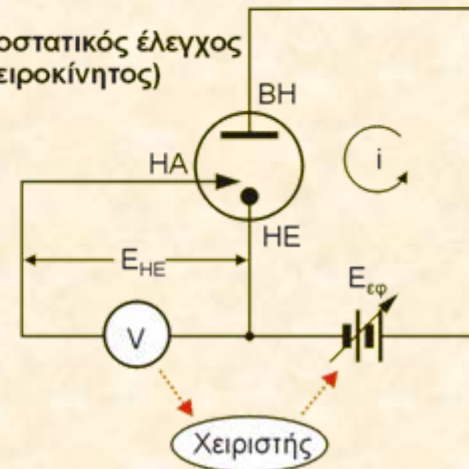


BH (βοηθ. ηλεκτρ.) HE (ηλ. εργασίας) HA (ηλ. αναφοράς)

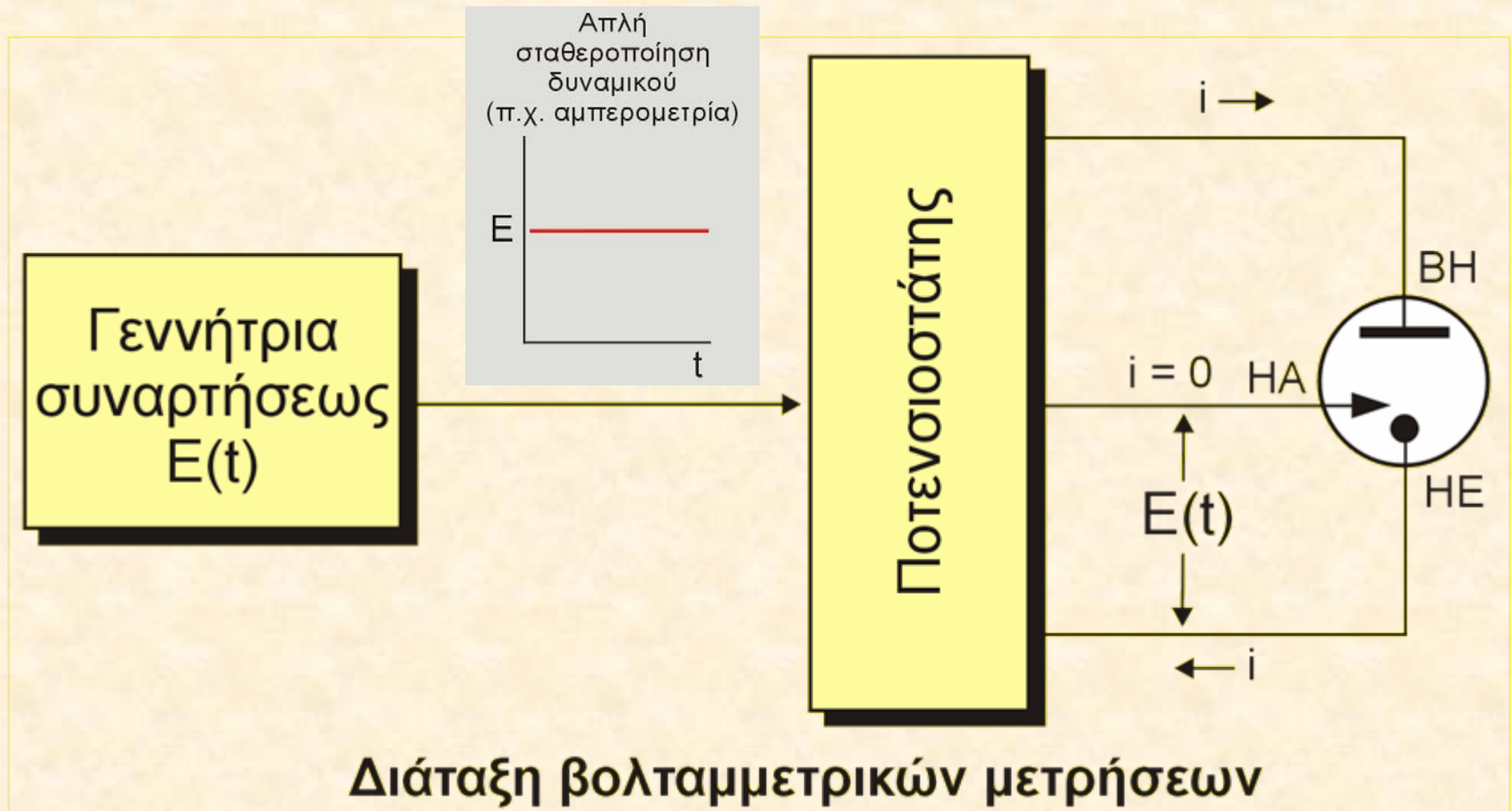
Απουσία ποτενσιοστατικού ελέγχου (brute force electrolysis)

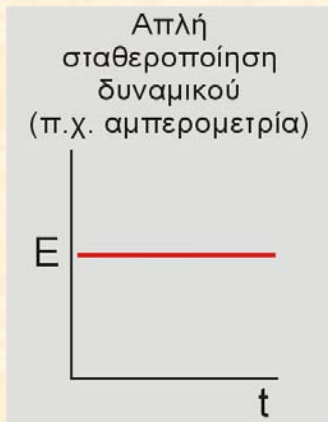


Ποτενσιοστατικός έλεγχος (χειροκίνητος)

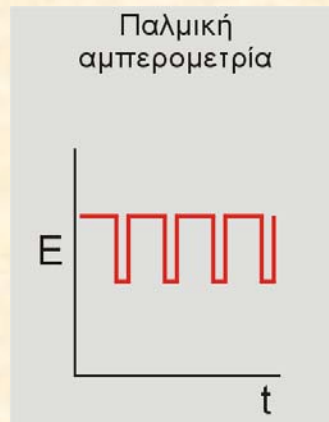


Ποτενσιοστατικός έλεγχος: Οργανολογία (2/2)

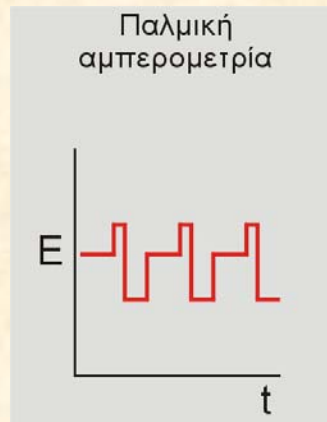




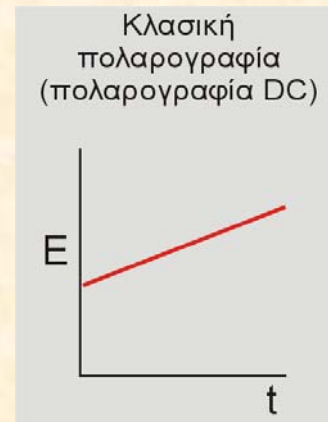
Frame 1



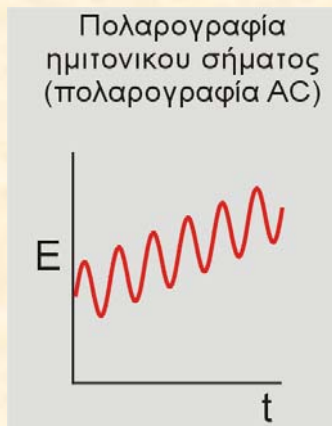
Frame 2



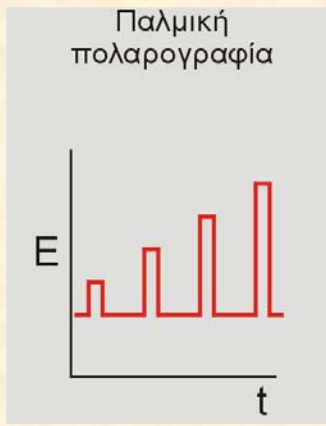
Frame 3



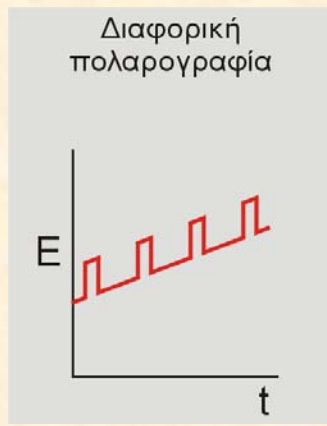
Frame 4



Frame 5



Frame 6



Frame 7

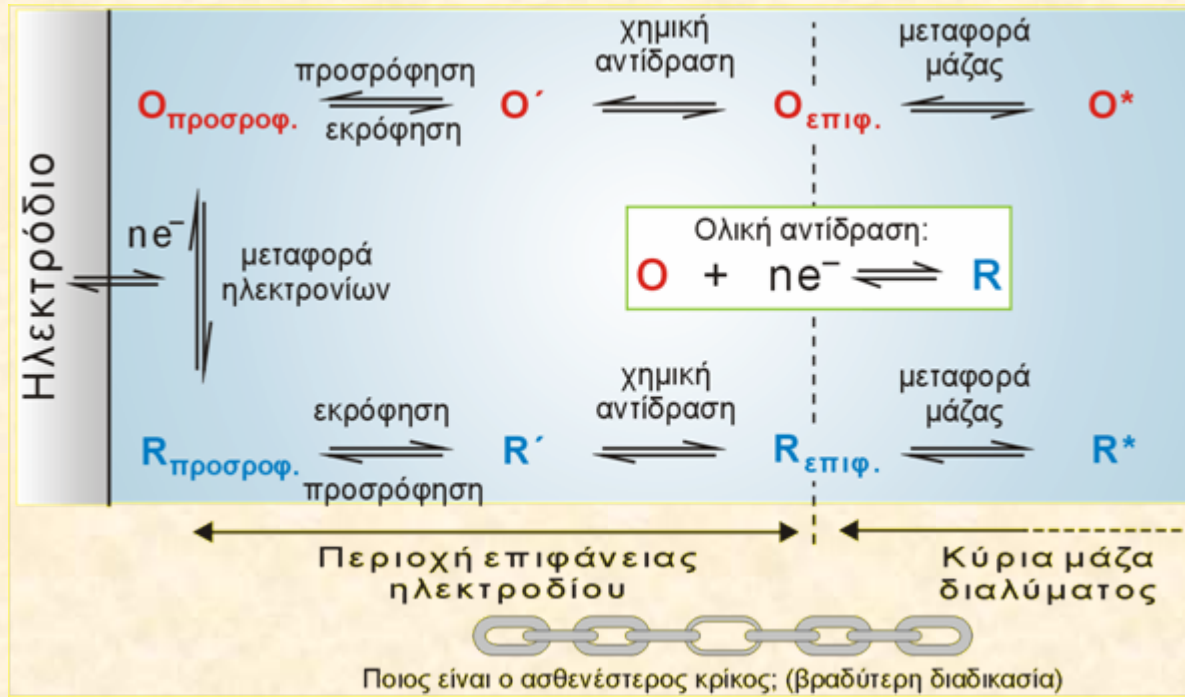


Frame 8



Frame 9

Ηλεκτροδιακές διεργασίες

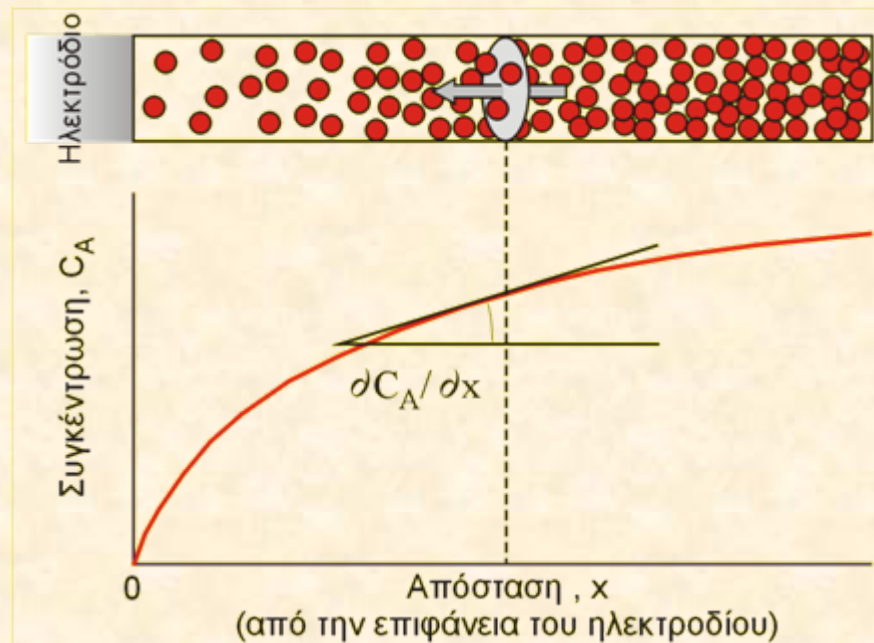


Η **βραδύτερη διαδικασία** καθορίζει (ή περιορίζει) την ταχύτητα της ηλεκτροδιακής αντίδρασης, επομένως και το παρατηρούμενο ηλεκτρικό ρεύμα. Έτσι, έχουμε:

- Ρεύμα περιοριζόμενο από τη μεταφορά μάζας (mass transfer limited)
- Ρεύμα καθοριζόμενο από την ταχύτητα χημικής αντίδρασης (reaction-rate limited). Κινητικά ρεύματα.
- Ρεύμα καθοριζόμενο από την ταχύτητα προσρόφησης (adsorption-rate limited). Ρεύματα προσρόφησης.
- Ρεύμα καθοριζόμενο από τη μεταφορά ηλεκτρονίων (electron transfer limited).

Μηχανισμοί μεταφοράς μάζας

1. **Όδευση (ή μετανάστευση) (migration)**: Κίνηση υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου (αναμένεται μόνο στην περίπτωση φορτισμένων σωματιδίων).
2. **Διάχυση (diffusion)**: Κίνηση υπό την επίδραση βαθμίδας συγκέντρωσης.



3. **Μηχανική μεταφορά (convection)**: Μηχανική ανάδευση, δονήσεις, βαθμίδες πυκνότητας και θερμοκρασίας.

Νόμοι διάχυσης (1/2)

$$\text{1}^{\text{o}}\text{s Νόμος Fick: } J_A = -D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right)$$

J_A : ροή μάζας (flux) ($\text{mol} / \text{cm}^2 \times \text{s}$)

$(\partial C_A / \partial x)$: βαθμίδα συγκέντρωσης (concentration gradient), (mol/cm^3) / cm

D_A : συντελεστής διάχυσης (cm^2/s)

Αποτέλεσμα στις ηλεκτροδιακές διεργασίες:

$$\text{Φαρανταϊκό ρεύμα: } i_F = n J_A A F$$

n : αριθμός ηλεκτρονίων ανά σωματίδιο A (eq/mol)

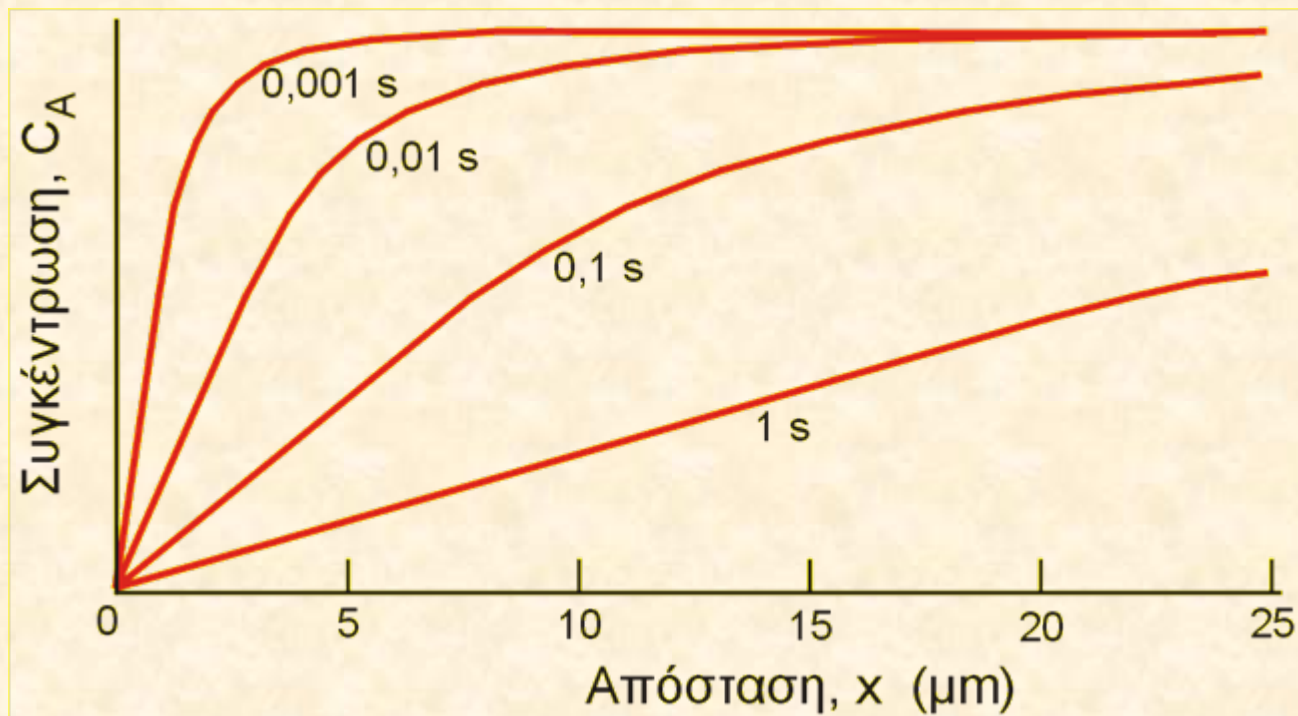
A : επιφάνεια ηλεκτροδίου

F : σταθερά Faraday (96485 C/eq)

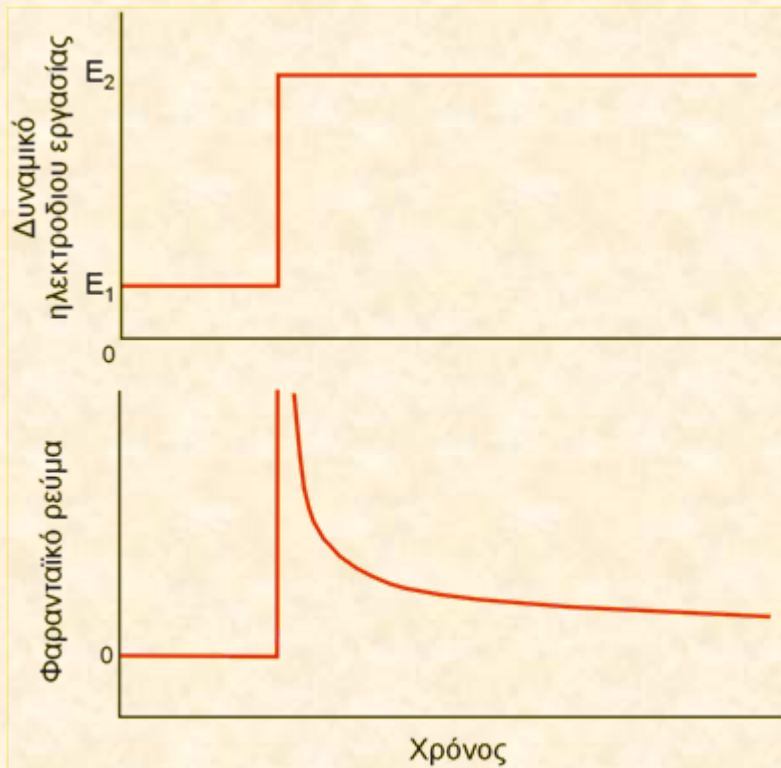
Νόμοι διάχυσης (2/2)

$$\text{2ος Νόμος Fick: } \frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \right)$$

Ο 2ος νόμος εισάγει τη διάσταση του χρόνου στις ηλεκτροδιακές διαδικασίες.



Βηματική μεταβολή δυναμικού: Εξίσωση Cottrell



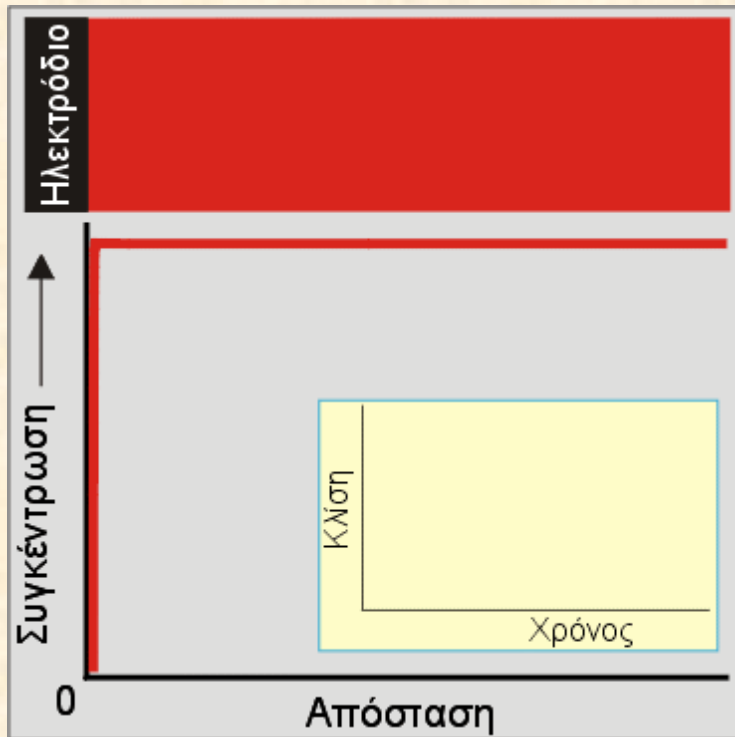
Εξίσωση Cottrell:

$$i_F = \frac{n F A D_A^{1/2} C_A^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}}$$

Κατά τη βηματική μεταβολή του δυναμικού από μια τιμή E_1 , όπου το ηλεκτρόδιο βρίσκεται σε ισορροπία με το διάλυμα (δεν πραγματοποιείται ηλεκτροδιακή αντίδραση, μηδενικό ρεύμα), σε μια τιμή E_2 (όπου πραγματοποιείται η ηλεκτροδιακή αντίδραση σε πλήρη ταχύτητα, τότε:

- 1) Παρατηρούμε αρχικά ένα μεγάλο ρεύμα (θεωρητικά άπειρο).
- 2) Στη συνέχεια, το ρεύμα σύντομα καταρρέει (θεωρητικά σε άπειρο χρόνο μηδενίζεται).
- 3) Εάν η ηλεκτροδιακή αντίδραση πραγματοποιείται σε “επίπεδο” ηλεκτρόδιο και το ρεύμα περιορίζεται μόνο από διάχυση (ακίνητο διάλυμα), τότε το φαρανταϊκό ρεύμα αποδίδεται από την **εξίσωση Cottrell**.

Βηματική μεταβολή δυναμικού: Εξίσωση Cottrell



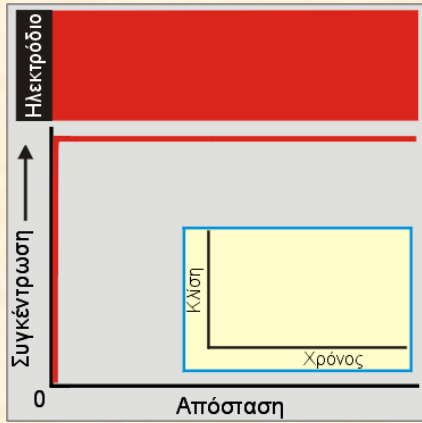
Εξίσωση Cottrell:

$$i_F = \frac{n F A D_A^{1/2} C_A^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}}$$

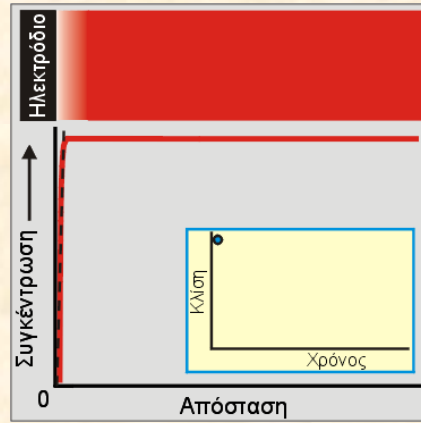
Φυσική ερμηνεία της εξίσωσης Cottrell:

- Αρχικά υπάρχει ηλεκτρενεργή ουσία σε επαφή με το ηλεκτρόδιο.
- Με το βηματισμό του δυναμικού σε “δραστική” τιμή, η ποσότητα της ουσίας αυτής “καίγεται” (οξειδώνεται ή ανάγεται) ακαριαία με αποτέλεσμα να παρατηρηθεί μεγάλο ρεύμα (θεωρητικά άπειρο για $t=0$).

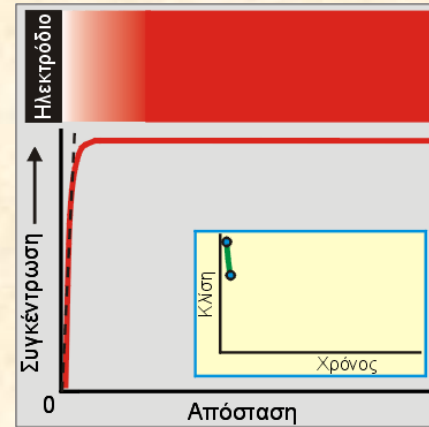
- Η “καύση” της ουσίας δημιουργεί μια “φτωχή” περιοχή πολύ κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.
- Η περιοχή αυτή (στιβάδα διάχυσης) εξαπλώνεται σταδιακά προς την κύρια μάζα του διαλύματος.
- Η βαθμίδα συγκέντρωσης της ουσίας (κλίση) σταδιακά μειώνεται.
- Η ροή της ουσίας προς το ηλεκτρόδιο σταδιακά μειώνεται (ανάλογη της κλίσης σύμφωνα με τον 1ο νόμο του Fick).
- Εφόσον μειώνεται η ροή προς το ηλεκτρόδιο, μειώνεται και το ρεύμα (ρεύμα αντιστρόφως ανάλογο του $t^{1/2}$).



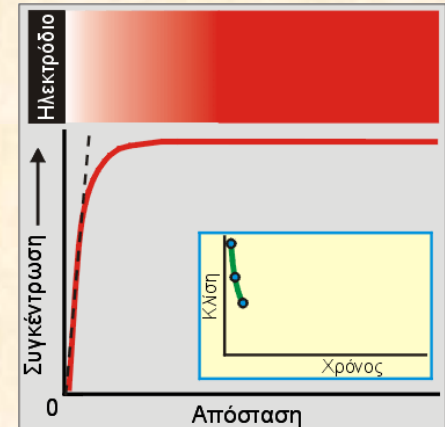
Frame 1



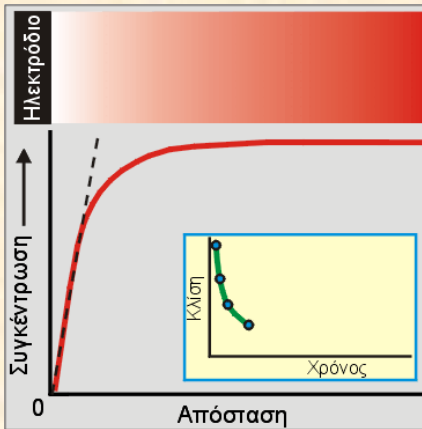
Frame 2



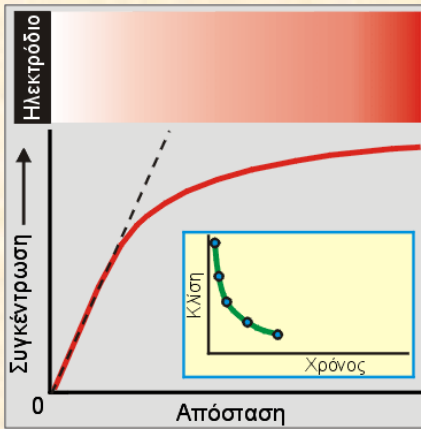
Frame 3



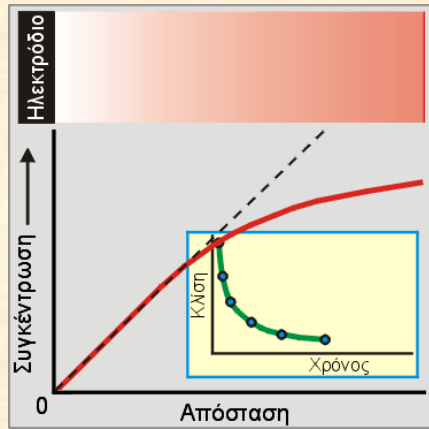
Frame 4



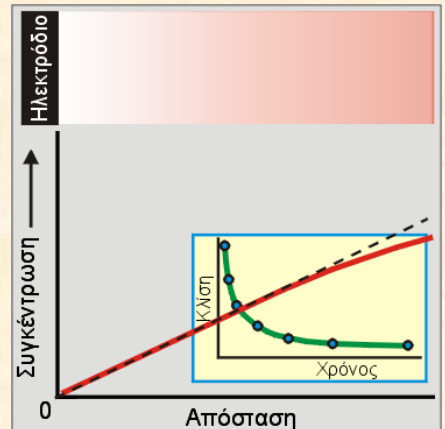
Frame 5



Frame 6

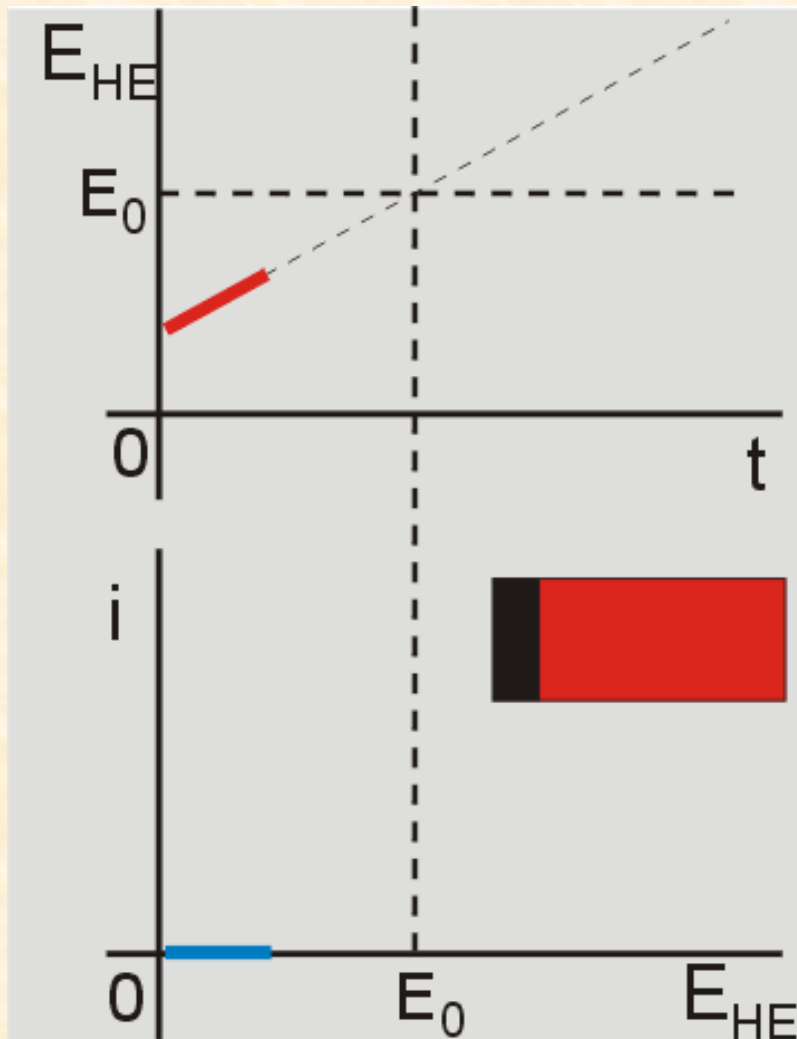


Frame 7



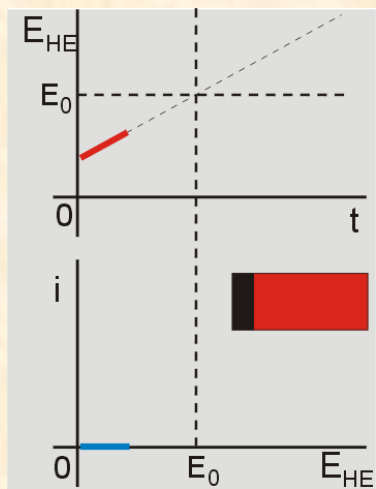
Frame 8

Βολταμμετρική κορυφή (με ηλεκτρόδια σταθερής επιφάνειας)

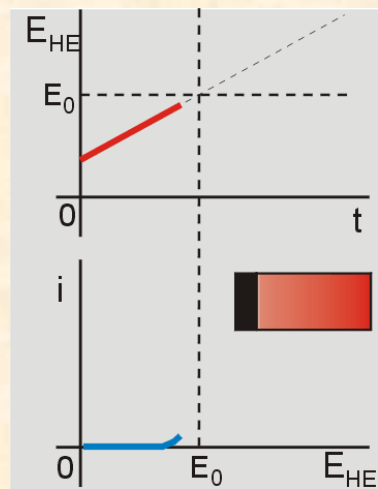


Αιτία δημιουργίας βολταμμετρικής κορυφής κατά τη “σάρωση” δυναμικού

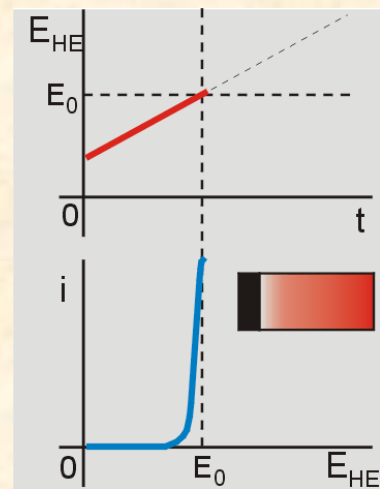
- Αρχικά υπάρχει ηλεκτρενεργή ουσία σε επαφή με το ηλεκτρόδιο, αλλά το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας δεν έχει φθάσει σε τιμή ικανή (E_0) να προκαλέσει ηλεκτροδιακή αντίδραση.
- Καθώς πλησιάζει το δυναμικό στην τιμή E_0 αρχίζει (αρχικά με μικρή ταχύτητα) η ηλεκτροδιακή αντίδραση.
- Κοντά στην τιμή E_0 η ηλεκτροδιακή αντίδραση πραγματοποιείται στη μέγιστη δυνατή ταχύτητα (μέγιστο ρεύμα).
- Στη συνέχεια, παρόλο που το δυναμικό βρίσκεται σε ικανή τιμή για την ηλεκτροδιακή αντίδραση, λόγω σχηματισμού “φτωχής περιοχής” (διευρυνόμενη στιβάδα διάχυσης), όλο και λιγότερη ποσότητα ουσίας έρχεται σε επαφή με το ηλεκτρόδιο με αποτέλεσμα τη σταδιακή μείωση του παρατηρούμενου ρεύματος.



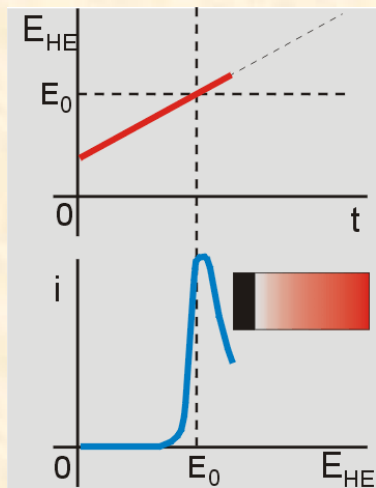
Frame 1



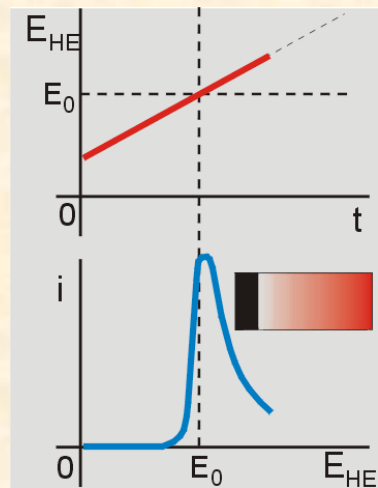
Frame 2



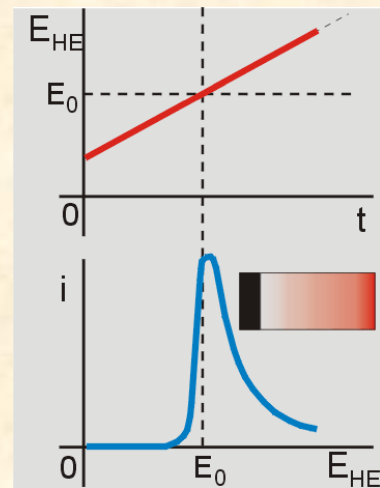
Frame 3



Frame 4

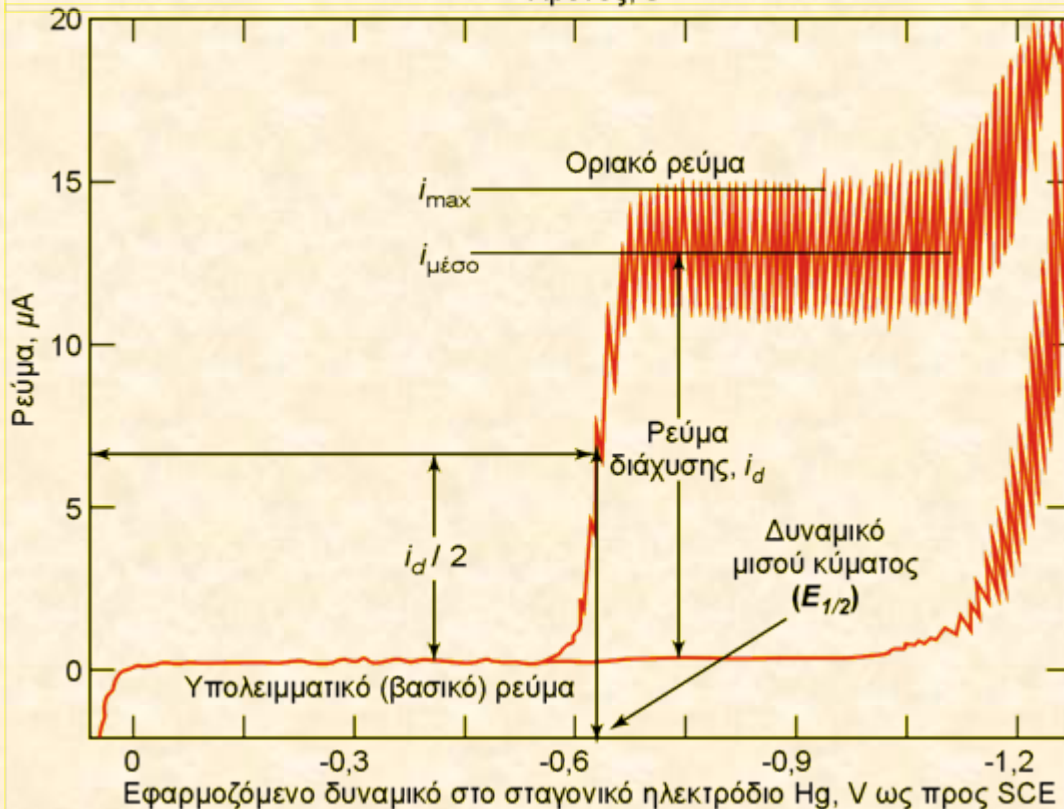
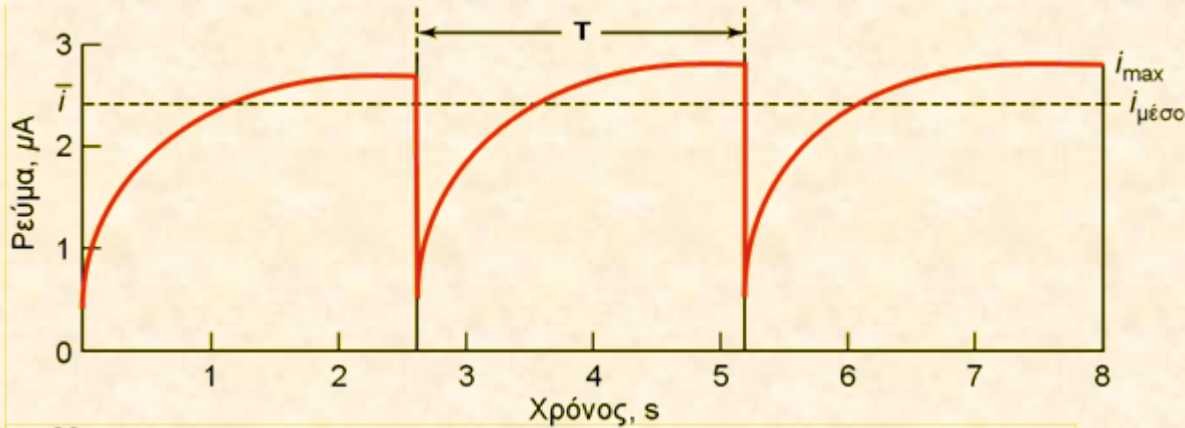


Frame 5



Frame 6

Πολαρογραφία: Η βολταμετρία του σταγονικού ηλεκτροδίου Hg



Εξίσωση Ilkovic

Ρεύμα κατά την ανάπτυξη της σταγόνας:

$$i_d(t) = 708 n D_A^{1/2} m^{2/3} C_A^* t^{1/6}$$

Μέση τιμή ρεύματος:

$$\bar{i}_d(t) = 607 n D_A^{1/2} m^{2/3} C_A^* \tau^{1/6}$$

i_d : ρεύμα διάχυσης (μA)

n : αριθμός ηλεκτρονίων/σωματίδιο A (eq/mol)

D_A : συντελεστής διάχυσης ουσίας A (cm^2/s)

m : ροή Hg (mg/s)

C_A^* : συγκέντρωση της ουσίας A (mmol/L)

τ : χρόνος ζωής της σταγόνας Hg (s)

Χωρητικό ρεύμα: Το μεγάλο πρόβλημα στη βολταμετρία

Χωρητικό ρεύμα (i_C): Το μεγάλο πρόβλημα στις βολταμετρικές τεχνικές.

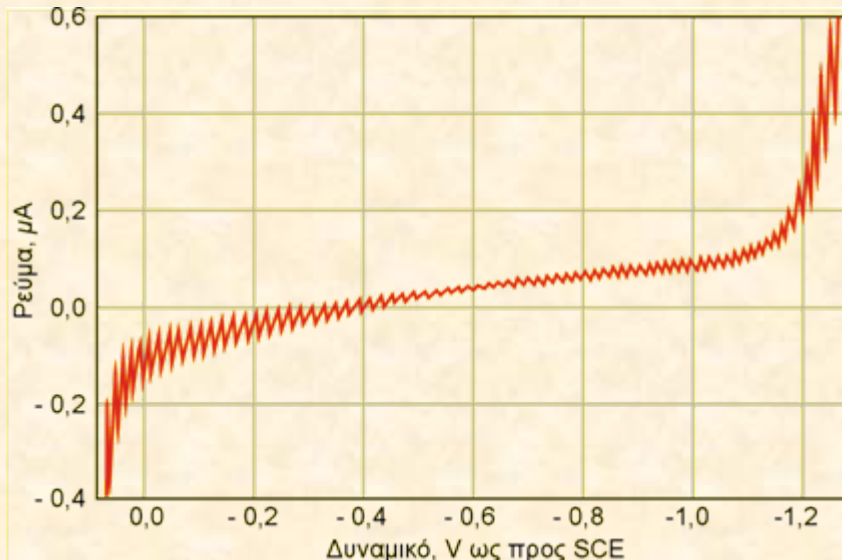
Αιτία: Η ηλεκτρική διπλοστιβάδα σε κάθε ηλεκτρόδιο έχει την ικανότητα συσσώρευσης ηλεκτρικών φορτίων και επομένως κάθε ηλεκτρόδιο χαρακτηρίζεται και από μια χωρητικότητα, οπότε:

$$i_C = dq / dt = d(CV) / dt = C(dV / dt) + V(dC / dt) \quad (1)$$

Η παρουσία χωρητικού ρεύματος παρενοχλεί τη μέτρηση του φαρανταϊκού ρεύματος (i_F) που είναι ο μόνος φορέας της “αναλυτικής πληροφορίας”. Το ολικά μετρούμενο (ή παρατηρούμενο ρεύμα) παρέχεται από την εξίσωση:

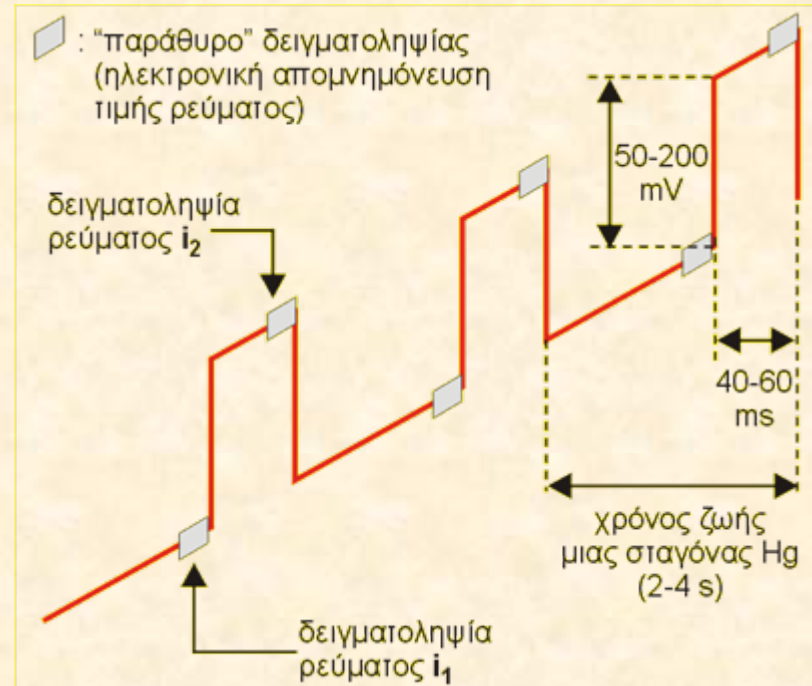
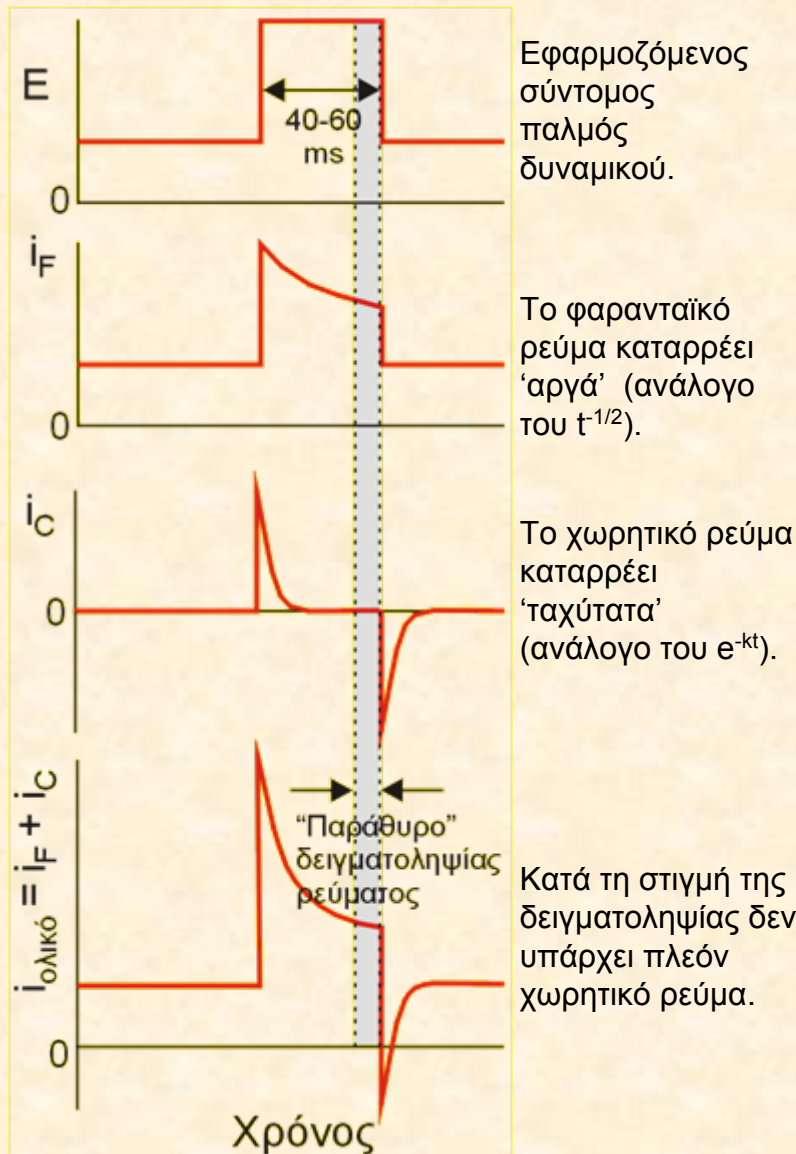
$$I_{\text{ολικό}} = i_F + i_C \quad (2)$$

Από την (1) προκύπτει ότι θα περιμένουμε μεγάλο χωρητικό ρεύμα: (1) όταν μεταβάλλεται το δυναμικό του ηλεκτροδίου (ισχύει σε όλες τις μορφές της βολταμετρίας) και (2) όταν μεταβάλλεται η επιφάνεια του ηλεκτροδίου (ισχύει στην περίπτωση του σταγονικού ηλεκτροδίου Hg).



Το βασικό ρεύμα σε ένα πολαρογράφημα οφείλεται αποκλειστικά στις διαδοχικές φορτίσεις των σταγόνων Hg

Διαφορική παλμική πολαρογραφία (Αρχή)




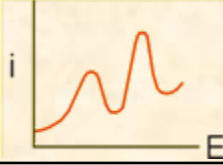
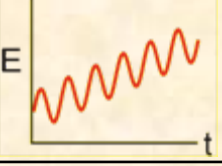
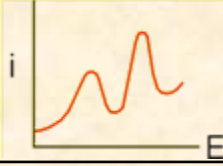

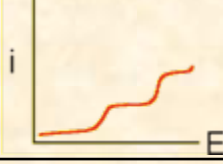

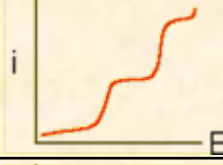

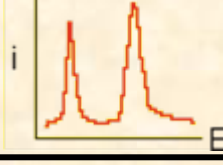


Το μετρούμενο (διαφορικό) ρεύμα είναι η διαφορά των τιμών των δύο ρευμάτων:

$$\delta i = i_2 - i_1$$

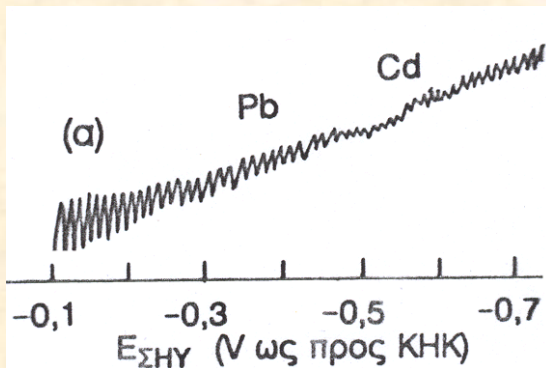
i_1 : πριν από τη εφαρμογή του παλμού
 i_2 : λίγο πριν από το πέρας του παλμού

Κύρια χαρακτηριστικά των διαφόρων πολαρογραφιών

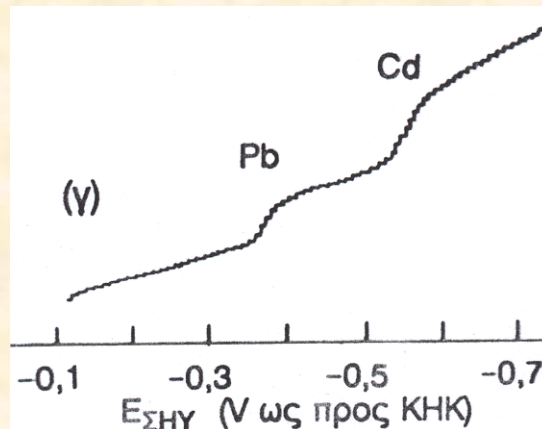
Όνομασία	Κυματομορφή σάρωσης	Ταχύτητα σάρωσης	Ελάχιστος διαχωρισμός	Κατώτερο όριο προσδιορισμού	Τυπική μορφή πολαρογραφήματος
Κλασική πολαρογραφία		2-10 mV/s	200 mV	10^{-5} M	
Πολαρογραφία ταχείας σάρωσης		0,1-1,0 V/s	50 mV	10^{-7} M	
Πολαρογραφία AC		2-10 mV/s	40 mV	10^{-6} M	
Πολαρογραφία Tast		2-10 mV/s	100 mV	10^{-6} M	
Πολαρογραφία κανονικού παλμού		2-10 mV/s	50 mV	10^{-7} M	
Διαφορική παλμική πολαρογραφία		2-10 mV/s	50 mV	10^{-8} M	

Τυπικά πολαρογραφήματα με διάφορες πολαρογραφικές τεχνικές

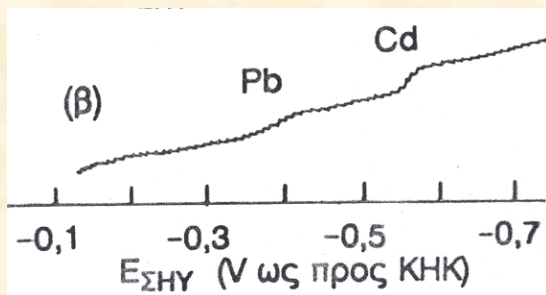
Κλασική
πολαρογραφία
(Πολαρογραφία
DC)



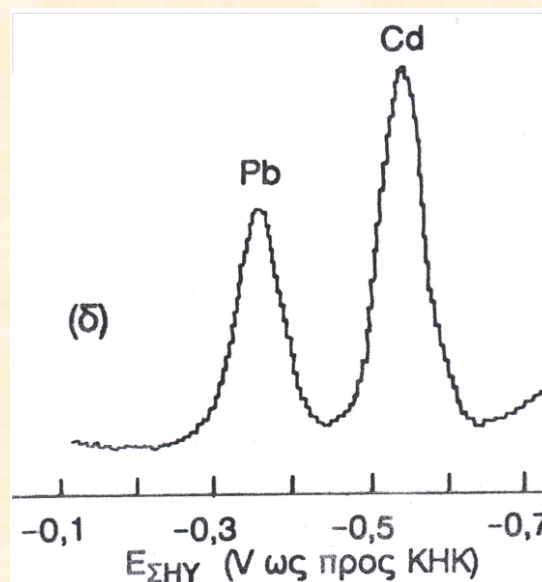
Πολαρογραφία
κανονικού παλμού
(Πολαρογραφία
NP)



Δειγματοληπτική
πολαρογραφία
(Πολαρογραφία
TAST)

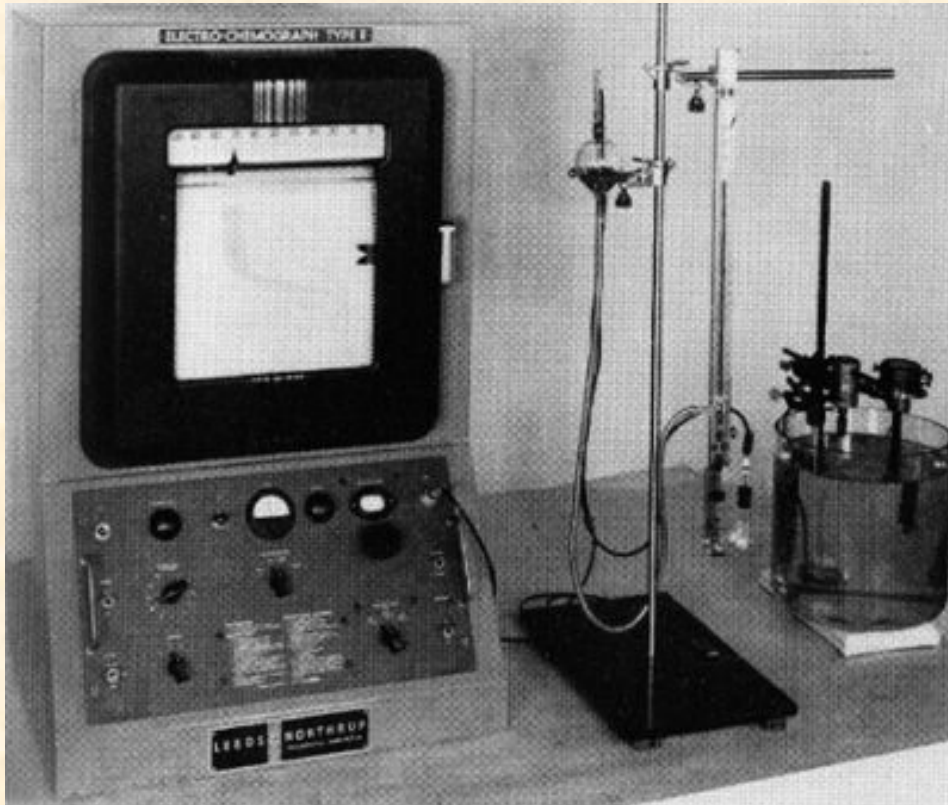


Διαφορική παλμική
πολαρογραφία
(Πολαρογραφία
DP)

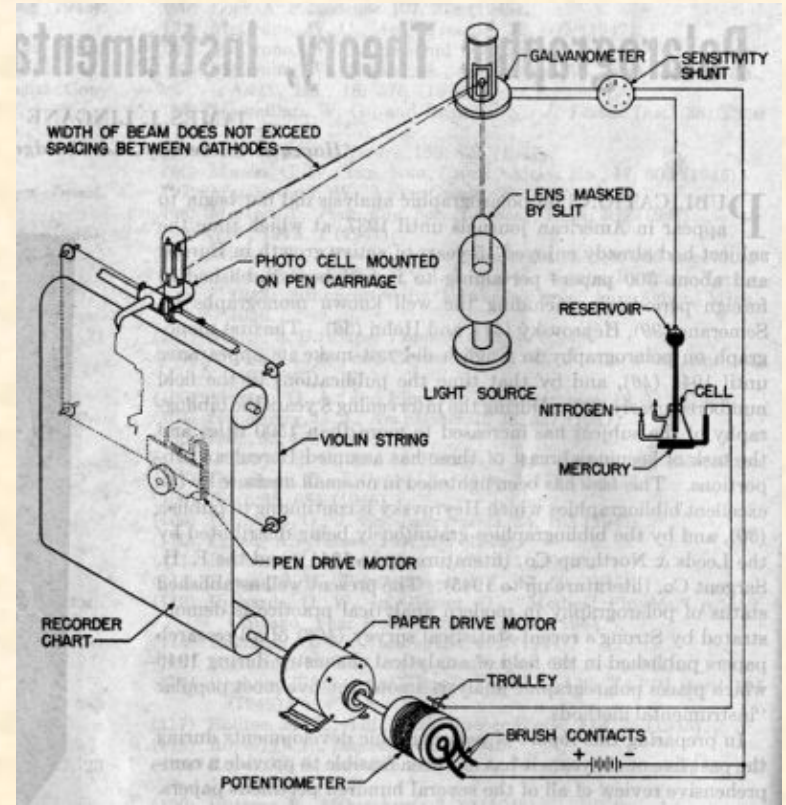


Πολαρογραφήματα διαλύματος Cd(II), Pb(II) σε HCl 1 M που έχουν ληφθεί με διάφορες πολαρογραφικές τεχνικές. Η υπεροχή της διαφορικής παλμικής πολαρογραφίας είναι εμφανής

Παλαιά πολαρογραφικά/βολταμετρικά συστήματα



Ελεγχόμενο σταγονικό ηλεκτρόδιο
+ κυψελίδα



Πλήρες σύστημα

Σύγχρονα πολαρογραφικά/βολταμετρικά συστήματα

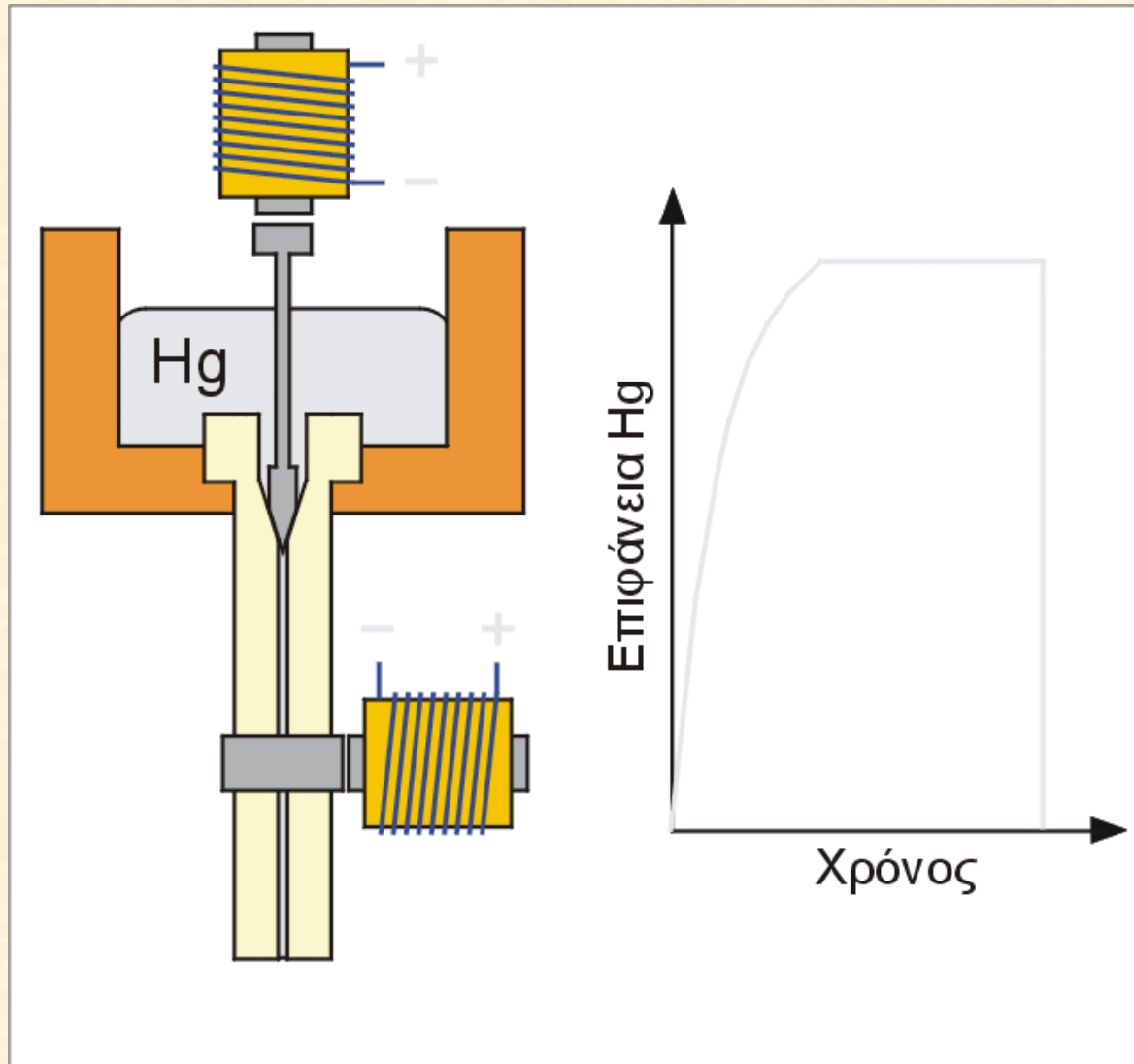


Ελεγχόμενο σταγονικό ηλεκτρόδιο
+ κυψελίδα



Πλήρες σύστημα

Σύγχρονα πολαρογραφικά/βολταμετρικά συστήματα



Αρχή λειτουργίας ελεγχόμενου σταγονικού ηλεκτροδίου

Πολαρογραφία: Επίδραση συμπλεκτικών μέσων

Εάν για το ελεύθερο κατιόν M^{n+} το πολαρογραφικό του κύμα εμφανίζεται στο δυναμικό $E_{1/2}$ τότε, παρουσία συμπλεκτικού μέσου L το κύμα μετατοπίζεται στο δυναμικό $(E_{1/2})_c$ και ισχύει η σχέση:

$$(E_{1/2})_c - E_{1/2} = \frac{0,0592}{n} \log K_{inst} - \frac{0,0592}{n} p \log [L]$$

Όπου K_{inst} η σταθερά ασταθείας του συμπλόκου $[ML_p]$.

Η επίδραση αυτή αξιοποιείται σε περιπτώσεις επικαλυπτόμενων πολαρογραφικών κυμάτων. Δοκιμάζονται συστήματα φερόντων ηλεκτρολυτών με συμπλεκτικές ικανότητες για τη μετατόπιση και επομένως διάκριση των κυμάτων.

Τυπικά παραδείγματα τιμών $E_{1/2}$ (V ως προς SCE) διαφόρων μεταλλοϊόντων σε διάφορα συστήματα φερόντων ηλεκτρολυτών με διαφορετικές συμπλεκτικές ικανότητες δίνονται στο επόμενο πίνακα.

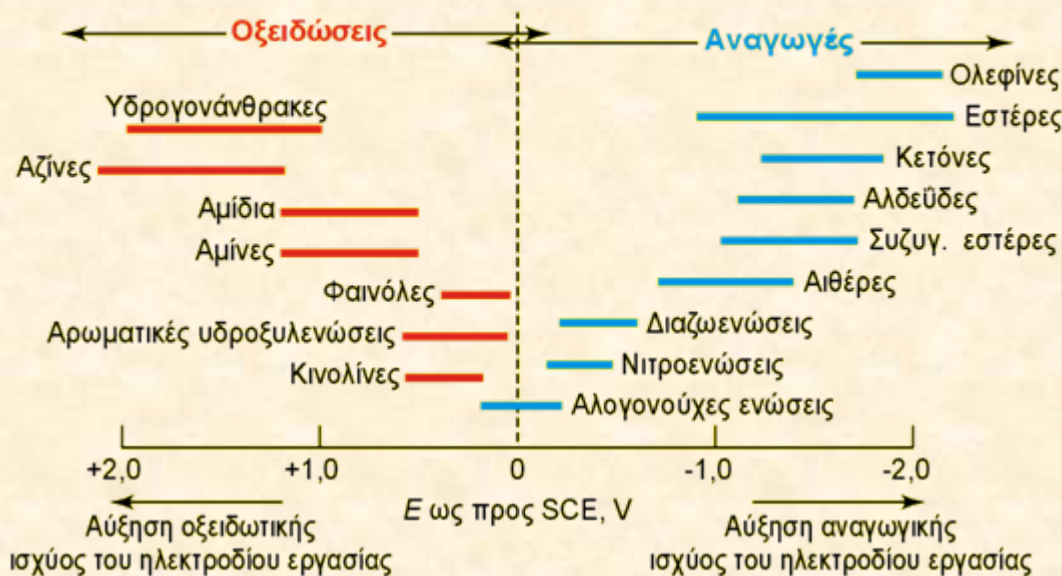
Προσδιοριζόμενο ión	NaClO ₄ ή HClO ₄ 0,1 M	KCl 0,1 M	KCN 1 M	NH ₄ Cl 1 M / NH ₃ 1 M	EDTA 0,1 M/ CH ₃ COONa 0,8 M
Cd²⁺	-0,59	-0,60	-1,18	-0,81	
Zn²⁺	-1,00	-1,00		-1,35	
Ni²⁺	-1,01	-1,10	-1,36	-1,10	
Cu²⁺		+0,04	-0,22	-0,24 (2+ → 1+) -0,51 (1+ → 0)	-0,31
Pb²⁺	-0,38	-0,40	-0,72		-1,37
Tl⁺	-0,46	-0,46	-0,48	-0,48	-0,50

Οργανική πολαρογραφία

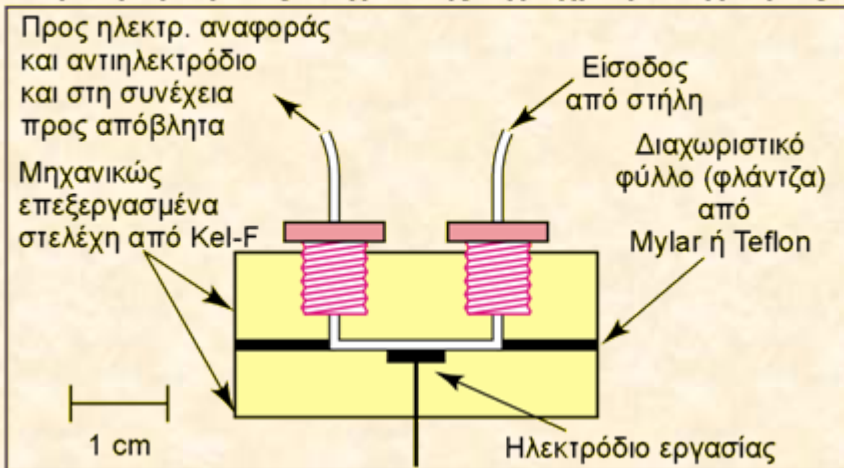
- Απαραίτητη η παρουσίας ηλεκτρενεργής ομάδας στο μόριο της προσδιοριζόμενης ένωσης. Τυπικά παραδείγματα ηλεκτρενεργών ομάδων και οι αντίστοιχες ηλεκτροδιακές αντιδράσεις:
$$>C=C< + 2H^+ + 2e^- \rightarrow >CH-CH<$$
$$R-X (X: Cl^-, Br^-, I^-) + 2H^+ \rightarrow R-H + X^-$$
$$>C=O + 2H^+ + 2e^- \rightarrow >CH-OH$$
$$R-NO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow R-NHOH + H_2O$$
$$R-NHOH + 2H^+ + 2e^- \rightarrow R-NH_2 + H_2O$$
- Το είδος της ηλεκτρενεργής ομάδας καθορίζει την τιμή του $E_{1/2}$. Το υπόλοιπο τμήμα του μορίου (π.χ. μέγεθος αλκυλίου) επιδρά ελάχιστα στην τιμή του $E_{1/2}$.
- Σε όλες τις ηλεκτροδιακές αντιδράσεις συμμετέχουν H^+ συνεπώς:
 - (1) Η τιμή του $E_{1/2}$ εξαρτάται από το pH.
 - (2) Ο φέρων ηλεκτρολύτης πρέπει να έχει ισχυρή ρυθμιστική ικανότητα (για σταθεροποίηση του pH).
- Τα προϊόντα αναγωγής (και επομένως η μορφή του πολαρογραφήματος, π.χ. αριθμός κυμάτων) συχνά εξαρτώνται από το pH, π.χ. Η βενζαλδεΐδη
σε αλκαλικό διάλυμα: $C_6H_5CHO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow C_6H_5CH_2OH$ ($E_{1/2} = -1,4$ V)
σε όξινο διάλυμα: $2C_6H_5CHO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow C_6H_5CH(OH)CH(OH)C_6H_5$ ($E_{1/2} = -1,0$ V)

Αμπερομετρική ανίχνευση (1/3)

Ενώσεις που μπορούν να ανιχνευθούν με αμπερομετρικό ανιχνευτή και οι αντίστοιχες περιοχές δυναμικού



Αμπερομετρικός ανιχνευτής υδροχρωματογραφίας



Πλεονεκτήματα:

Μικρό κόστος απαιτούμενης οργανολογίας

Μεγάλη ευαισθησία. Αναλυτικά χρήσιμο σήμα παρέχεται από μερικά pg ($= 10^{-12}$ g) ηλεκτρνεργής ουσίας.

Μειονεκτήματα:

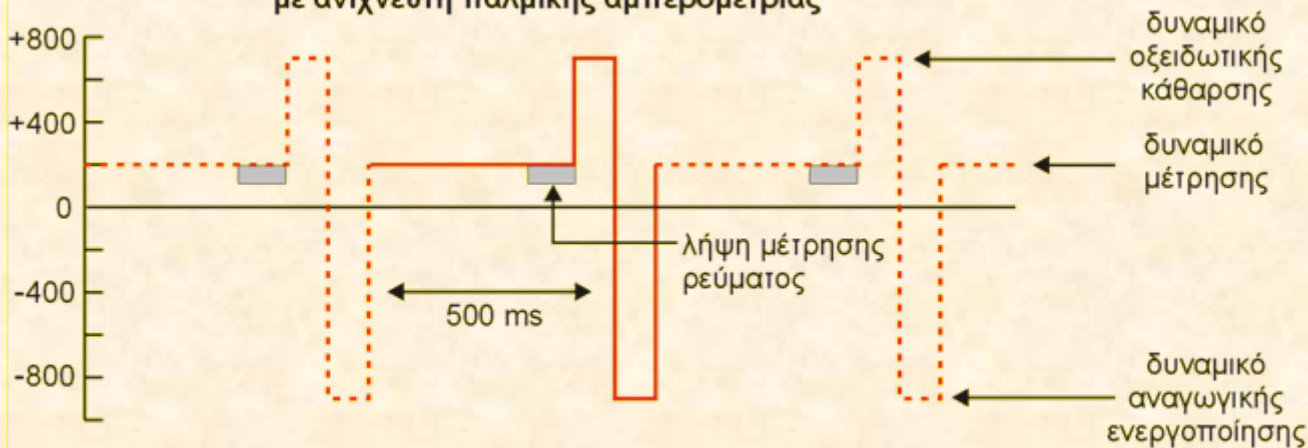
Απόκριση **μόνο** σε ηλεκτρνεργές ουσίες

Ολίσθηση σήματος λόγω σταδιακής “δηλητηρίασης” της επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας (από προϊόντα των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων)

Ανάγκη συχνού **καθαρισμού** (συνήθως μηχανικού) της επιφάνειας του ηλεκτροδίου.

Αμπερομετρική ανίχνευση (2/3)

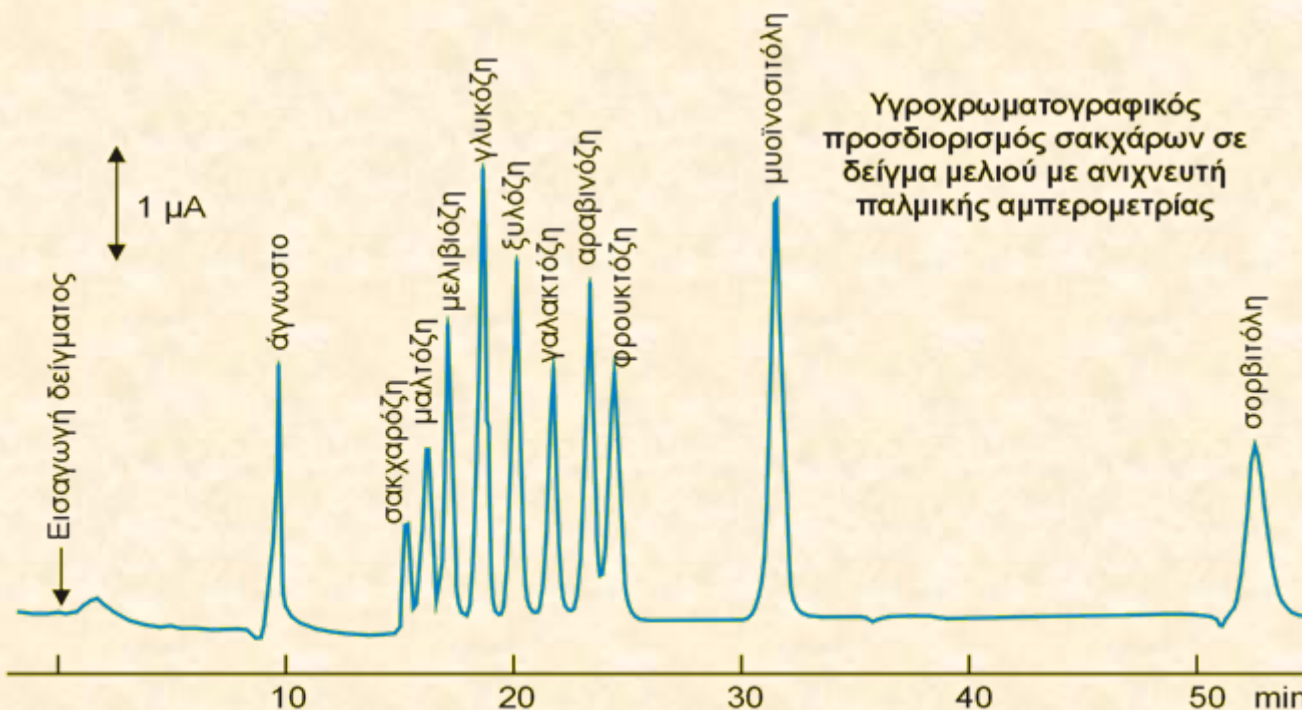
Τυπική κυματομορφή δυναμικού (για μέτρηση σακχάρων)
με ανιχνευτή παλμικής αμπερομετρίας



Με εφαρμογή **παλμικού δυναμικού** (2 ή 3 επιπέδων) αντί σταθερού, επιτυγχάνονται τα ακόλουθα:

1) Προσδιορίζονται ενώσεις που τυπικά θεωρούνται ως μη ηλεκτρνεργοί (π.χ. σάκχαρα, αλκοόλες)

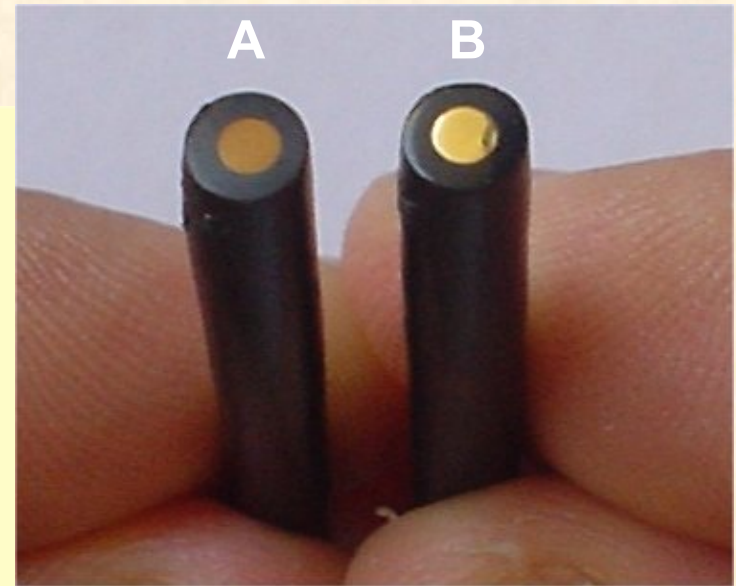
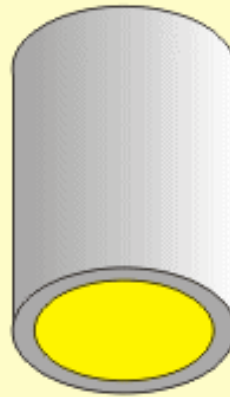
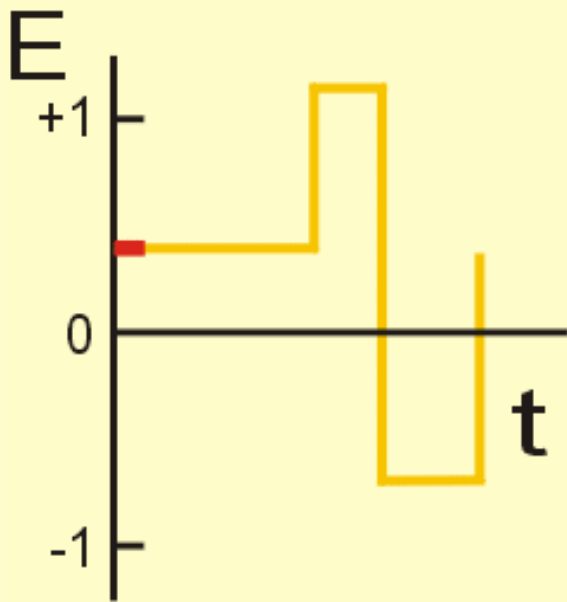
2) Το ηλεκτρόδιο εργασίας υπόκειται σε μια διαδικασία συνεχούς “αυτοκαθαρισμού και επανενεργοποίησης”



Υγροχρωματογραφικός προσδιορισμός σακχάρων σε δείγμα μελιού με ανιχνευτή παλμικής αμπερομετρίας

Αμπερομετρική ανίχνευση (3/3)

Ηλεκτρόδια Au με “δηλητηριασμένη” (A) και με “καθαρή” (B) επιφάνεια



Αναδιαλυτική βολταμμετρία

- Αρχή και χαρακτηριστικά τεχνικής
- Τύποι ηλεκτροδίων εργασίας
- Ηλεκτρόδια αναφοράς
- Εφαρμογές

Αρχή της τεχνικής

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

Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της τεχνικής

Πλεονεκτήματα

- α) Υψηλή ευαισθησία και χαμηλά όρια ανίχνευσης
- β) Πολυστοιχειακή ανάλυση
- γ) Φθηνός εξοπλισμός και χαμηλό κόστος λειτουργίας
- δ) Ταχύτητα
- ε) Ικανότητα ανάλυσης χημικών μορφών στοιχείων (speciation).

Μειονεκτήματα

- α) Μειωμένη εφαρμοσιμότητα
- β) Παρεμβολές (ο όρος παρεμβολή αναφέρεται σε κάθε επίδραση (φυσική η χημική) που μεταβάλλει το αναλυτικό σήμα όταν η συγκέντρωση της αναλυόμενης ουσίας παραμένει σταθερή)

Ηλεκτρόδια για την αναδιαλυτική βολταμμετρία

Ηλεκτρόδια Υδραργύρου

- 1) *Ηλεκτρόδιο κρεμαστής σταγόνας υδραργύρου*
- 2) *Ηλεκτρόδια λεπτού στρώματος υδραργύρου*

- a) Ο Hg σχηματίζει αμαλγάματα
- 2) Ο Hg προσροφά οργανικές ενώσεις
- 3) Ο Hg παρουσιάζει μεγάλο καθοδικό υπερδυναμικό υδρογόνου
- 4) Ο Hg είναι διαθέσιμος με μεγάλη καθαρότητα
- 5) Τα ηλεκτρόδια Hg δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην οξειδωτική (ανοδική) περιοχή δυναμικών
- 6) Ο Hg είναι τοξικός

Ηλεκτρόδια Στερεής Κατάστασης

- 1) *Ηλεκτρόδια άνθρακα* (υαλώδης άνθρακας, πάστας πυρολυτικό γραφίτη, κηρώδεις γραφίτες, ίνες άνθρακα)
- 2) *Ευγενή μέταλλα* (Au, Ag, Pt)

Τροποποιημένα ηλεκτρόδια (επικάλυψη της επιφάνειας του ηλεκτροδίου με συμπλεκτικά αντιδραστήρια ή ημιπερατές μεμβράνες)

Προσυγκέντρωση (1/3)

Προσυγκέντρωση με ηλεκτρόλυση

Μέταλλα σε Hg: $M^{n+} + ne^- \rightarrow M(\text{Hg})$ (προσυγκέντρωση) **B**

$M(\text{Hg}) \rightarrow M^{n+} + ne^-$ (αναδιάλυση)

(M^{n+} το μεταλικό ιόν και $M(\text{Hg})$ είναι αμάλγαμα)

Μέταλλα σε στερεά ηλεκτρόδια: $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$ (προσυγκέντρωση)

$M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ (αναδιάλυση)

Αλογονοιδίωντων και θειούχων ενώσεων σε Hg:

$2\text{Hg} + 2\text{X}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{X}_2 + 2e^-$

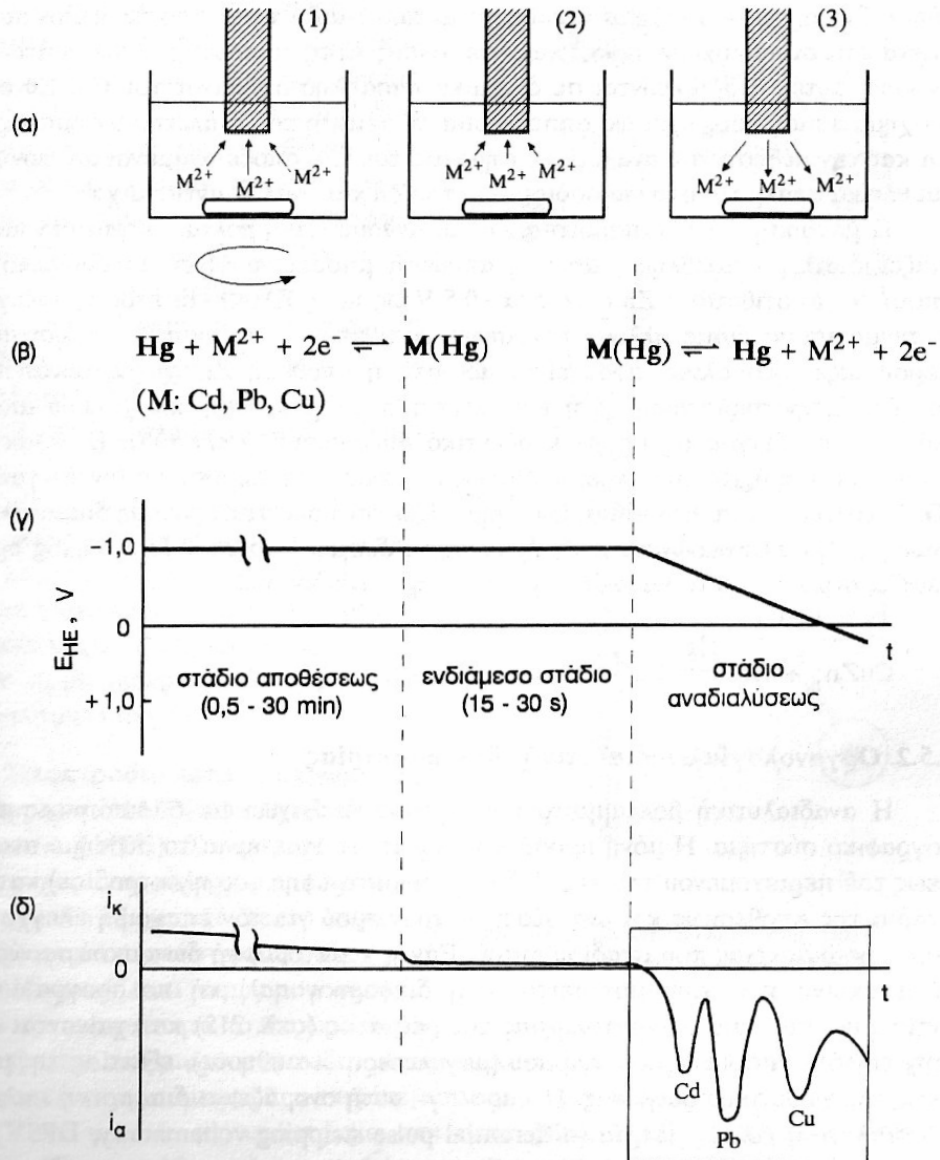
$\text{Hg} + 2\text{RSH} \rightarrow (\text{RS})_2\text{Hg} + 2\text{H}^+ + 2e^-$ (προσυγκέντρωση)

$\text{Hg}_2\text{X}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{X}^-$

$(\text{RS})_2\text{Hg} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Hg} + 2\text{RSH}$ (αναδιάλυση)

(X^- το αλογοιδόν, Hg_2X_2 είναι δυσδιάλυτο άλας του αλογόνου με τον υδράργυρο, RSH είναι η θειούχος οργανική ένωση, $(\text{RS})_2\text{Hg}$ είναι δυσδιάλυτο άλας της θειούχου ενώσεως με τον υδράργυρο)

Προσυγκέντρωση (2/3)



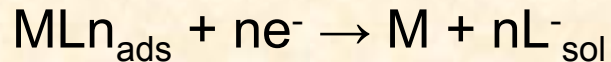
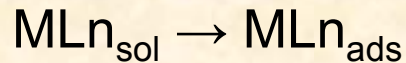
A B

Παράδειγμα: ταυτόχρονος προσδιορισμός Cu(II), Pb(II), Cd(II)

Προσυγκέντρωση (3/3)

Προσυγκέντρωση με προσρόφηση

Μέταλλα: $M^{n+} + nL^-_{sol} \rightarrow MLn_{sol}$ (προσυγκέντρωση) **B**



(M^{n+} το μεταλλικό ιόν, L^-_{sol} το τασενεργό συμπλεκτικό αντιδραστήριο στο διάλυμα, MLn_{sol} το σύμπλοκο στο διάλυμα, MLn_{ads} το προσροφημένο σύμπλοκο)

Οργανικές ενώσεις: διαθέτουν τασενεργές ομάδες και μπορούν να προσροφηθούν απευθείας πάνω στο ηλεκτρόδιο χωρίς καμιά προκατεργασία.

Βελτιστοποίηση παραμέτρων

- Ηλεκτρόδιο
- Δυναμικό προσυγκέντρωσης
- Χρόνος προσυγκέντρωσης
- Φέρων ηλεκτρολύτης
- Μεταφορά μάζας
- Κυματομορφή σάρωσης
- Παρεμβολές
 - Διαμεταλλικές ενώσεις
 - Αλληλεπικάλυψη κορυφών
 - Τασενεργές ουσίες

A

B

Εφαρμογές (1/2)

- Περιβάλλον
- Τρόφιμα
- Κλινική ανάλυση

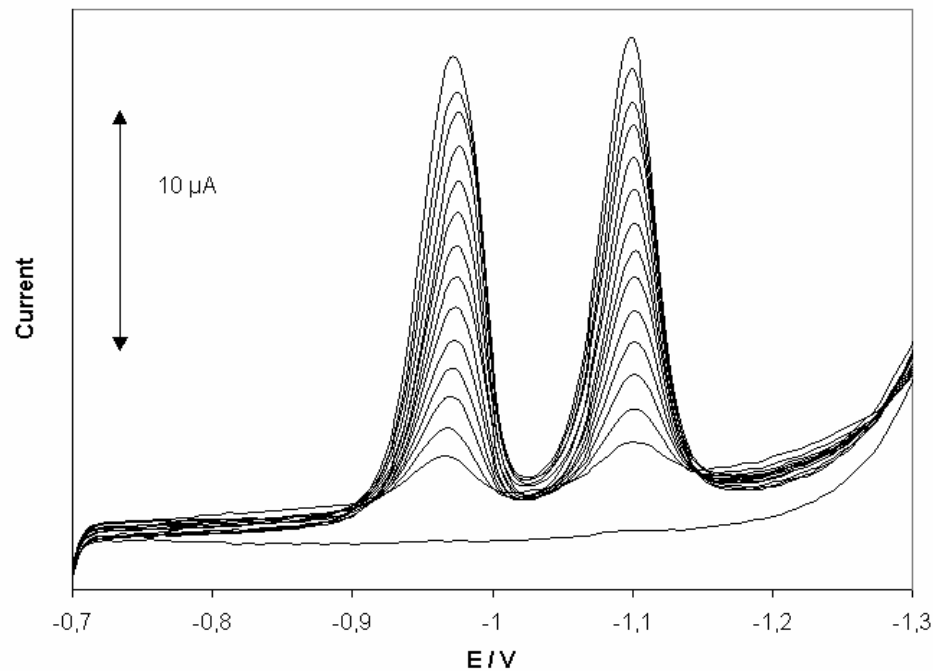
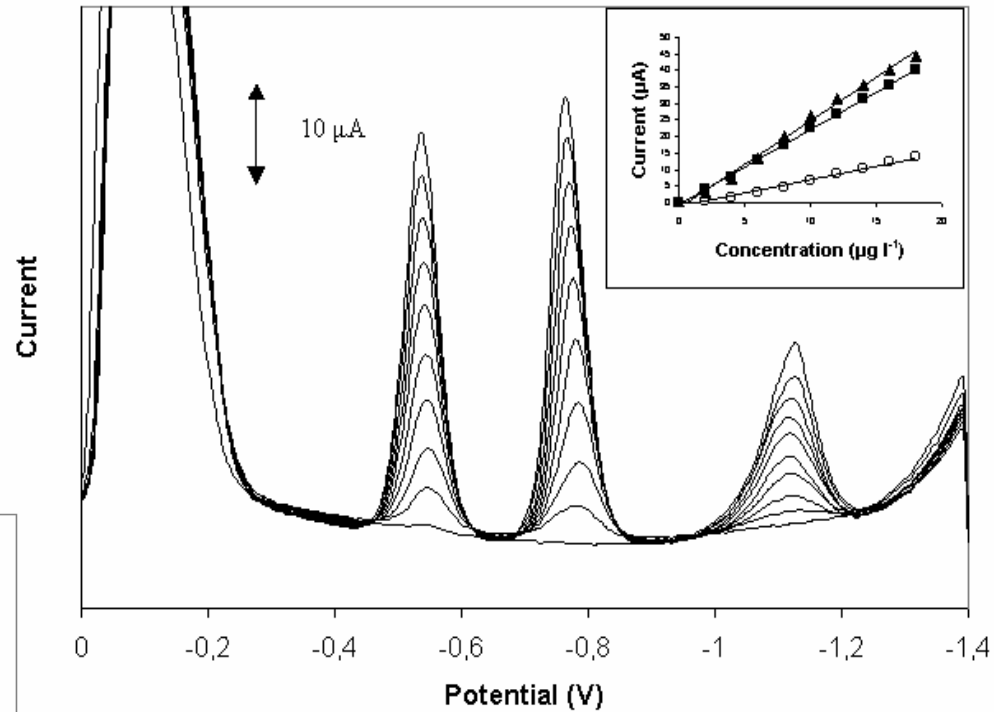
A

B

Mn		Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	
Tc				Ag	Cd	In	Sn	Sb		
			Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		

Εφαρμογές (2/2)

Βολταμμογραφήματα για Cd(II), Pb(II) και Zn(II) για βηματικές αλλαγές συγκέντρωσης $2 \mu\text{g l}^{-1}$



Βολταμμογραφήματα για Co(II) και Ni(II) για βηματικές αλλαγές συγκέντρωσης $1 \mu\text{g l}^{-1}$