

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΣΤΗ ΚΛΙΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Γενικά χαρακτηριστικά ηλεκτροαναλυτικών τεχνικών

Βασικά πλεονεκτήματα:

- Μικρό κόστος απαιτούμενης οργανολογίας
- Μηδαμινό κόστος μετρήσεων
- Χαμηλά όρια μετρήσεων
- Ποικιλία προσδιοριζόμενων συστατικών
- Δυνατότητα μη καταστροφικών μετρήσεων

Βασικά μειονεκτήματα:

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

Βασική κατάταξη ηλεκτροαναλυτικών τεχνικών (1/2)

Τεχνικές ισορροπίας (Ποτενσιομετρία, αγωγιμομετρία)	Μηδενική ροή ρεύματος Απουσία ηλεκτροδιακών αντιδράσεων
Δυναμικές τεχνικές (Ηλεκτροσταθμική ανάλυση, Κουλομετρίες, Βολταμμετρικές τεχνικές [πολαρογραφία, αναδιαλυτικές τεχνικές], Αμπερομετρία)	Μη μηδενικό ρεύμα Πραγματοποιούνται ηλεκτροδιακές αντιδράσεις

Βασική κατάταξη ηλεκτροαναλυτικών τεχνικών (2/2)

Τεχνική	Ελεγχόμενη παράμετρος	Μετρούμενη παράμετρος	ΜΚ/Κ*
1. Ποτενσιομετρία	$i = 0$	$E_{\text{ενδ.ηλεκτρ.}}$	ΜΚ
2. Αμπερομετρία	$E_{\text{ηλ.εργ}}$ (σταθερό)	$i_{\text{κυψελ.}}$	ΜΚ

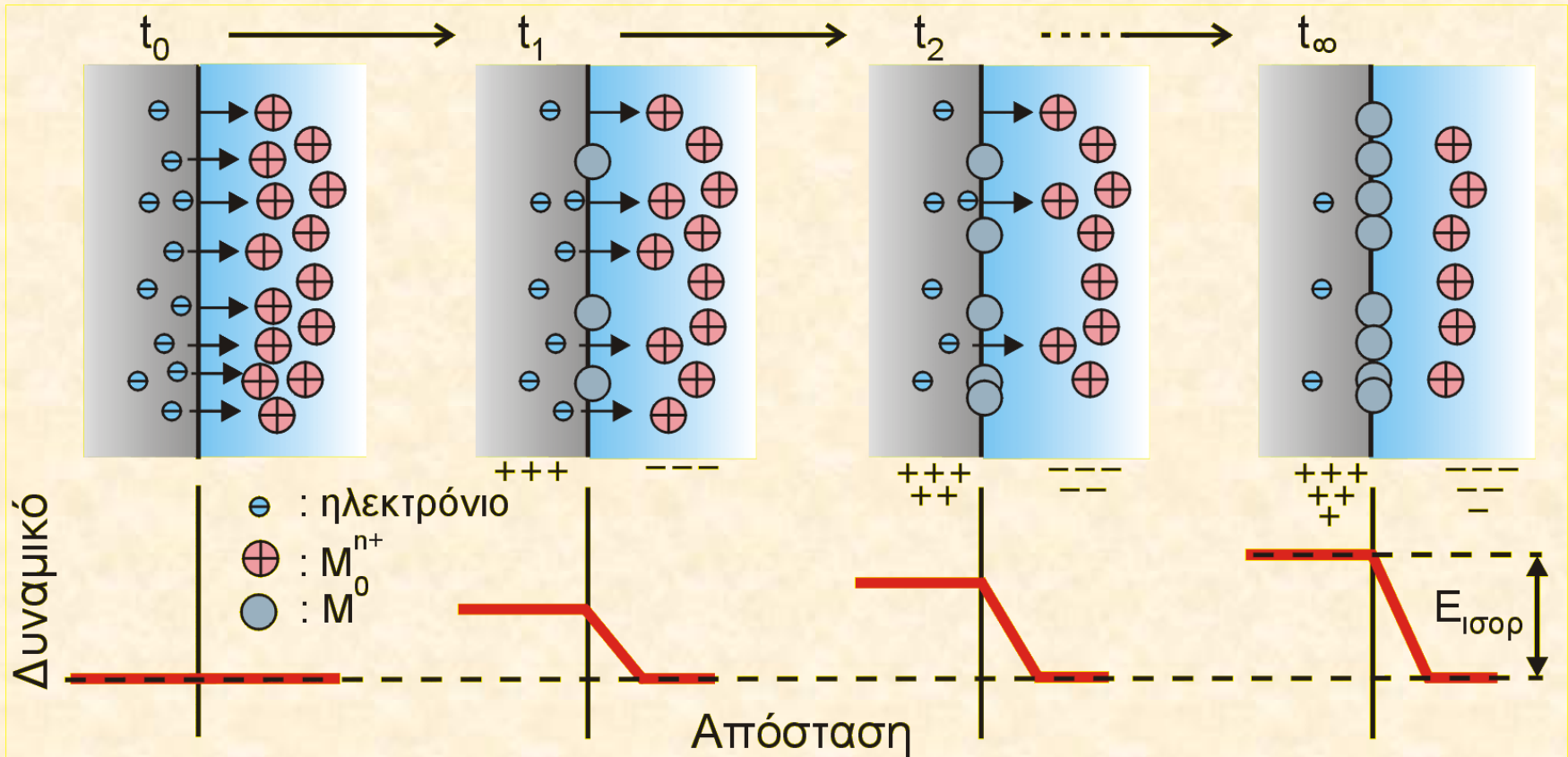
* ΜΚ: μη καταστρεπτική μέτρηση για το δείγμα

Κ: καταστρεπτική μέτρηση για το δείγμα

Ποτενσιομετρία

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

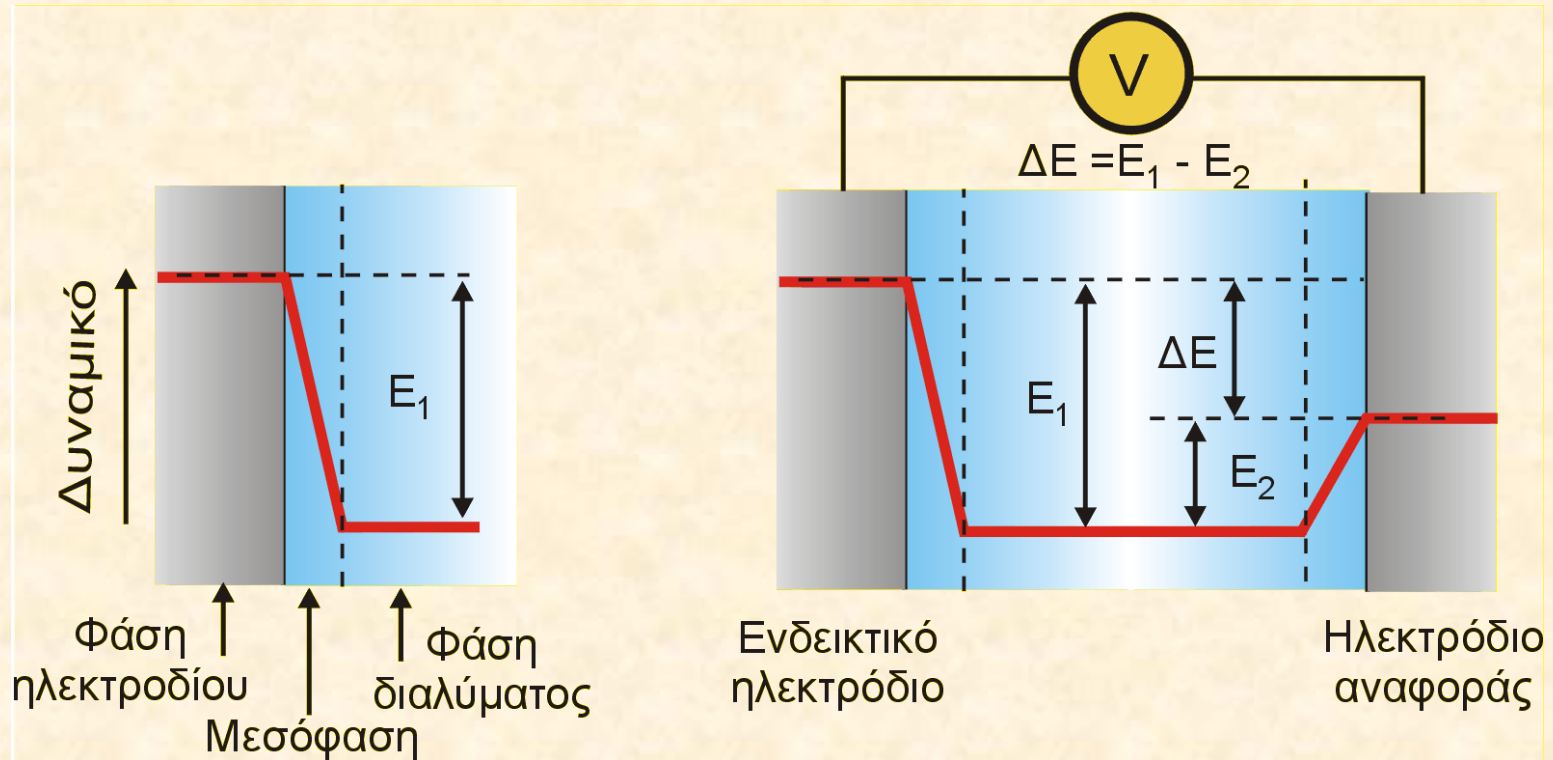
Ποτενσιομετρία: Δυναμικό ηλεκτροδίου “M / Mⁿ⁺”



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)

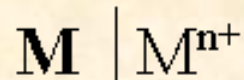
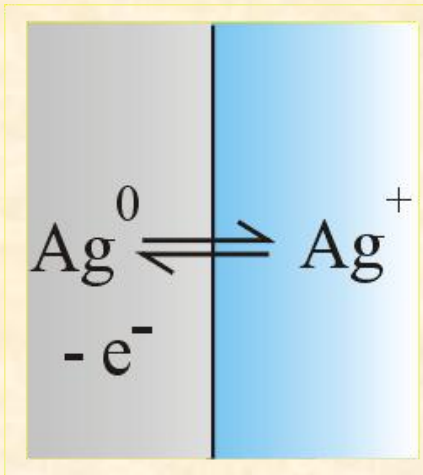
Δυναμικό ηλεκτροδίου αναφοράς: E_2 (σταθερό, ανεξάρτητο σύνθεσης διαλύματος)

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**



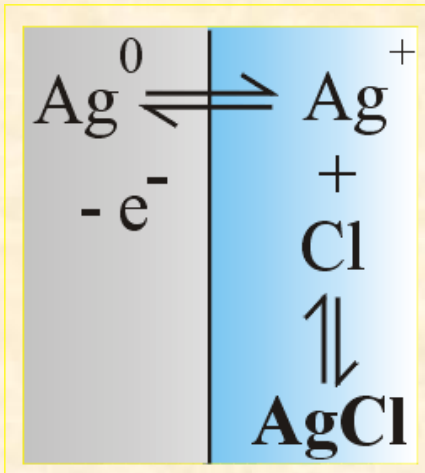
$$E_{\text{ενδ}} = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 - \frac{RT}{1 \cdot F} \ln(1/\alpha_{\text{Ag}^+})$$

$\text{M} = \text{Ag}, \text{Cd}, \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Hg}$

Προτιμότερη είναι η χρήση αμαλγαμάτων $\text{M}(\text{Hg})$ αντί καθαρών μετάλλων

Ποτενσιομετρία: Ενδεικτικά ηλεκτρόδια (2/4)

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

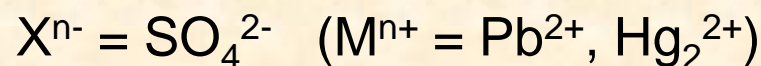
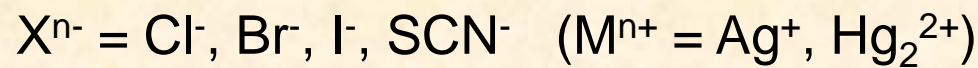


$$E_{\text{ενδ}} = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 - \frac{RT}{1 \cdot F} \ln(1/\alpha_{\text{Ag}^+}) =$$

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

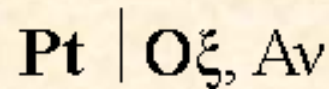
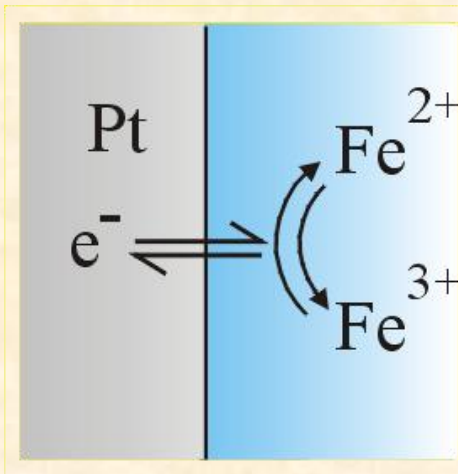
$$E_{\text{ενδ}} = \left(E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{sp}} \right) - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{Cl}^-} =$$

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



Ποτενσιομετρία: Ενδεικτικά ηλεκτρόδια (3/4)

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



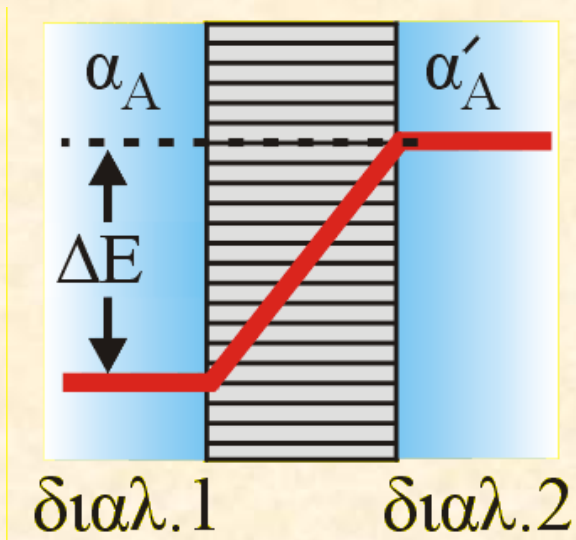
$$E_{\text{ενδ}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 - \frac{RT}{1 \cdot F} \ln \left(\frac{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}}{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}} \right)$$

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

Ποτέ σε μη αντιστρεπτά ζεύγη, όπως π.χ. ζεύγη που περιλαμβάνουν **οξυγονούχα ιόντα**, όπως: AsO_3^{3-}/AsO_4^{3-} , Cl^-/ClO_3^- , Mn^{2+}/MnO_4^-

Ποτενσιομετρία: Ενδεικτικά ηλεκτρόδια (4/4)

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



$$\alpha_A \parallel \alpha'_A$$

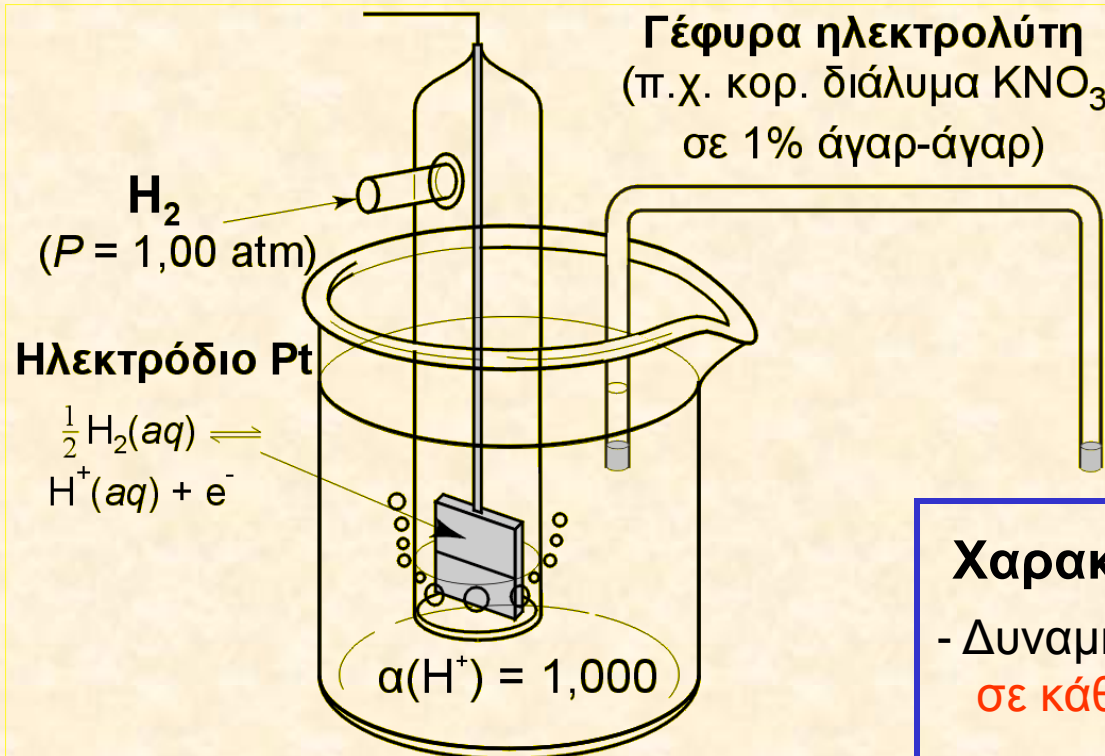
$$\Delta E_{\text{ενδ}} = \frac{RT}{zF} \ln(\alpha_A/\alpha'_A)$$

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)

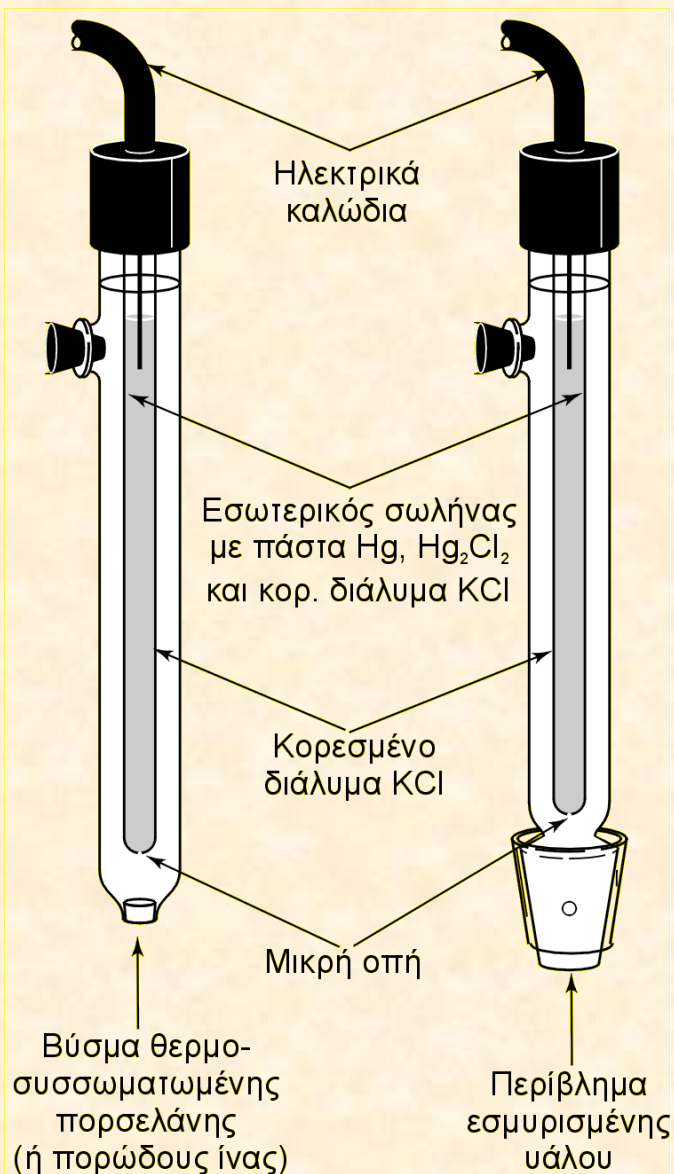
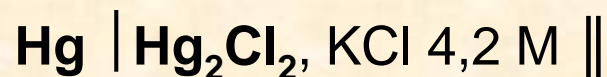


Χαρακτηριστικά NHE

- 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)

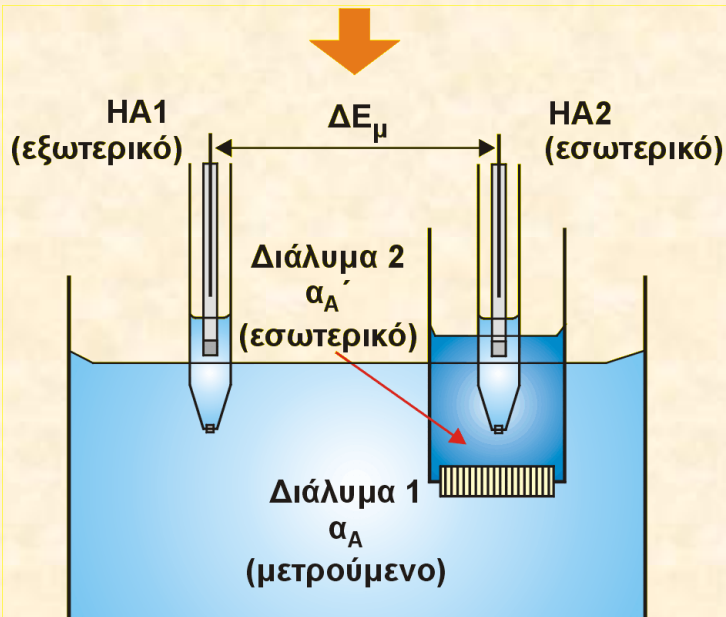
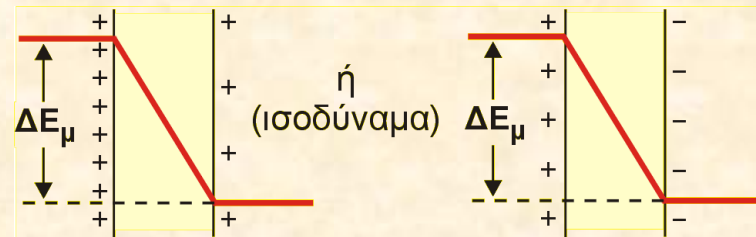
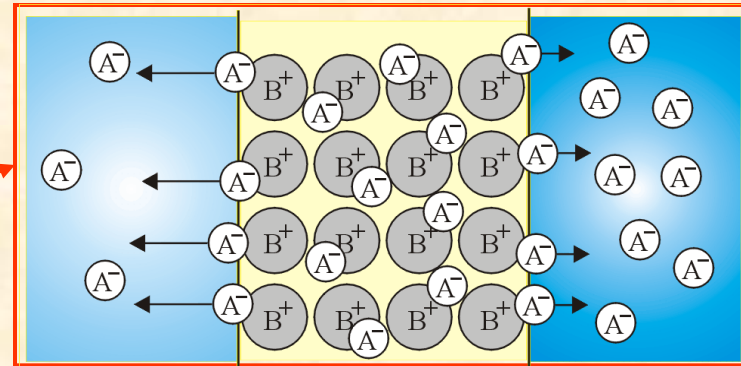
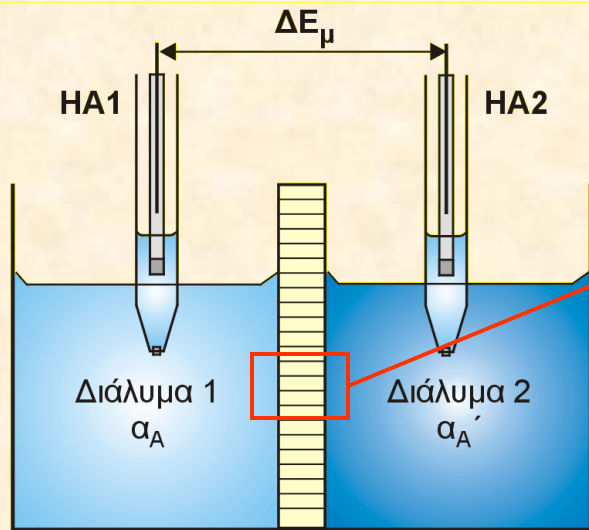
Κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα (SCE)



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: Δυναμικό μεμβράνης

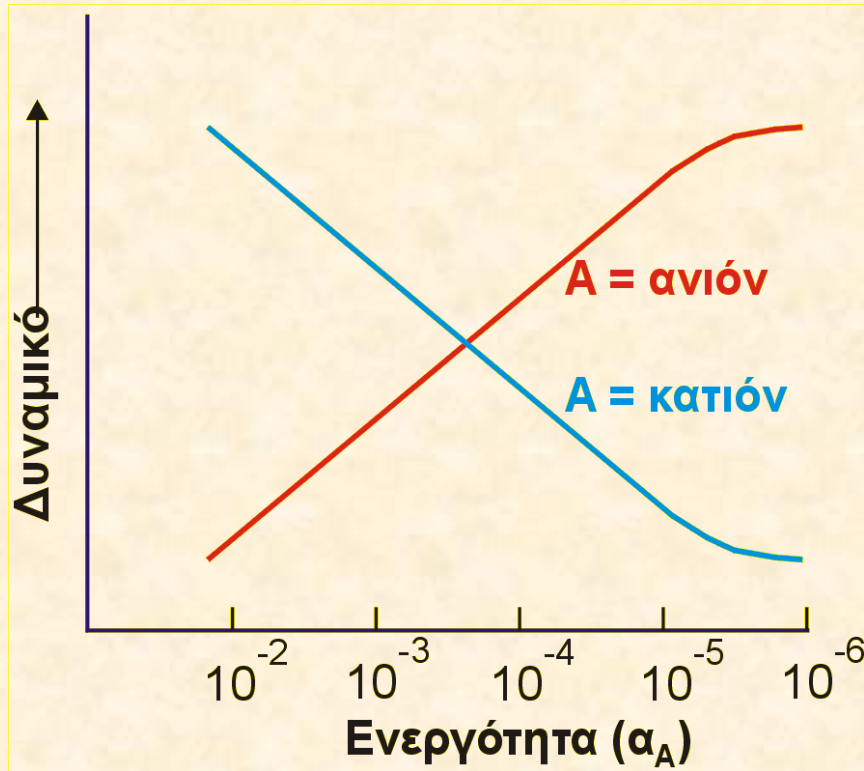


$$\Delta E_{\mu} = (E_{HA2} - E_{HA1}) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_A}{\alpha_{A'}}$$

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

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

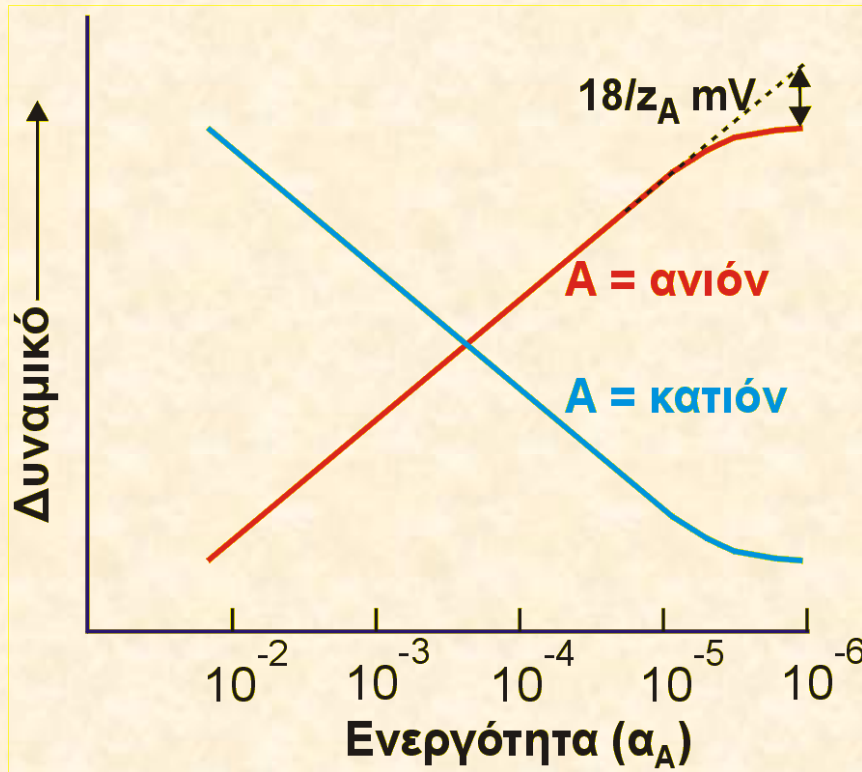
Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων: Χαρακτηριστικά ποιότητας (1/5)



1. Καμπύλη αναφοράς

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

Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων: Χαρακτηριστικά ποιότητας (2/5)

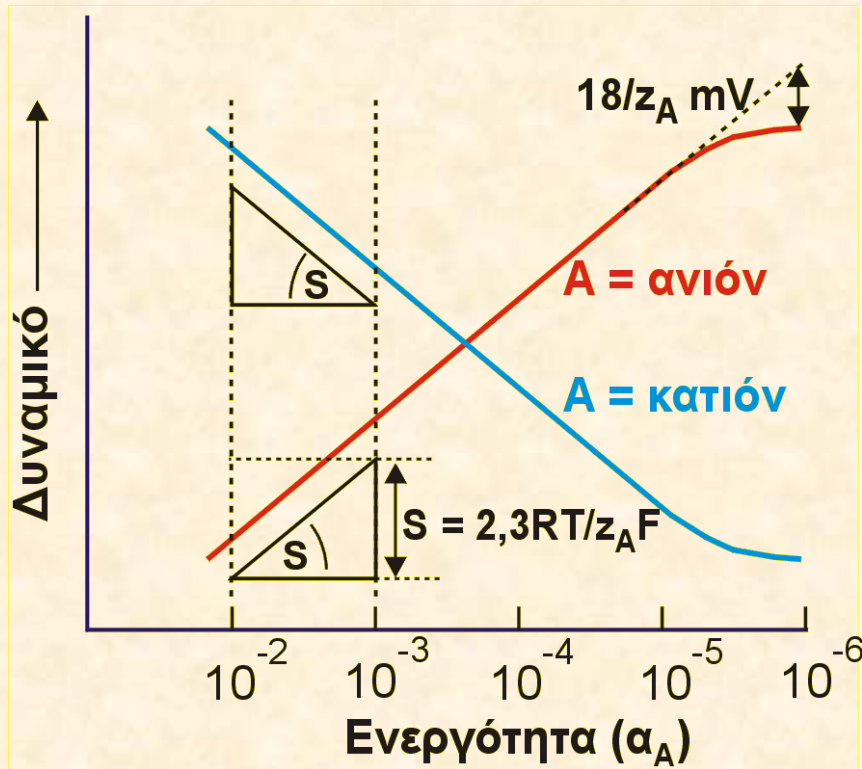


1. Καμπύλη αναφοράς

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

2. **Όριο ανίχνευσης:** Η ενεργότητα όπου η καμπύλη αναφοράς απέχει κατά $18/z_A$ 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, $K_{A,B}^{pot}$

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

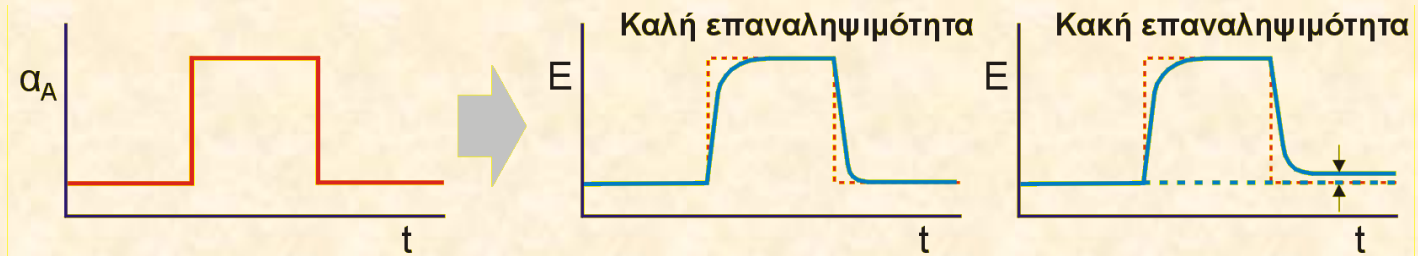
$K_{A,B}^{pot} \gg 1$: μεγάλη παρεμπόδιση από το B ή μεγαλύτερη εκλεκτικότητα προς το B

- 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

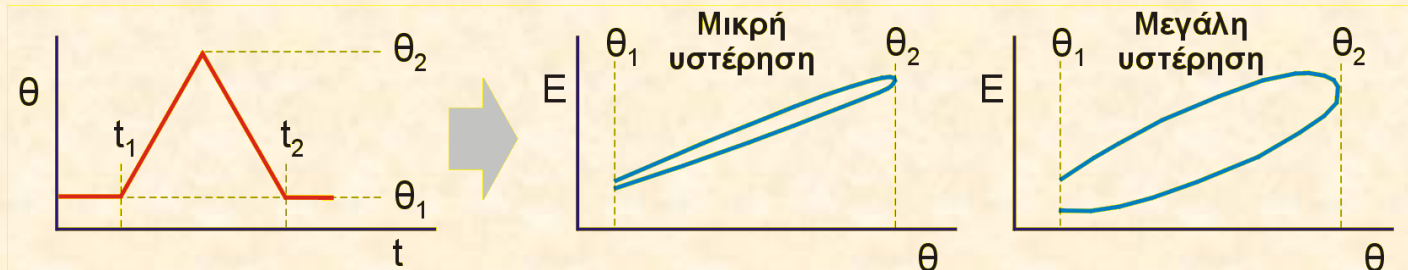
(α) Επαναληψιμότητα



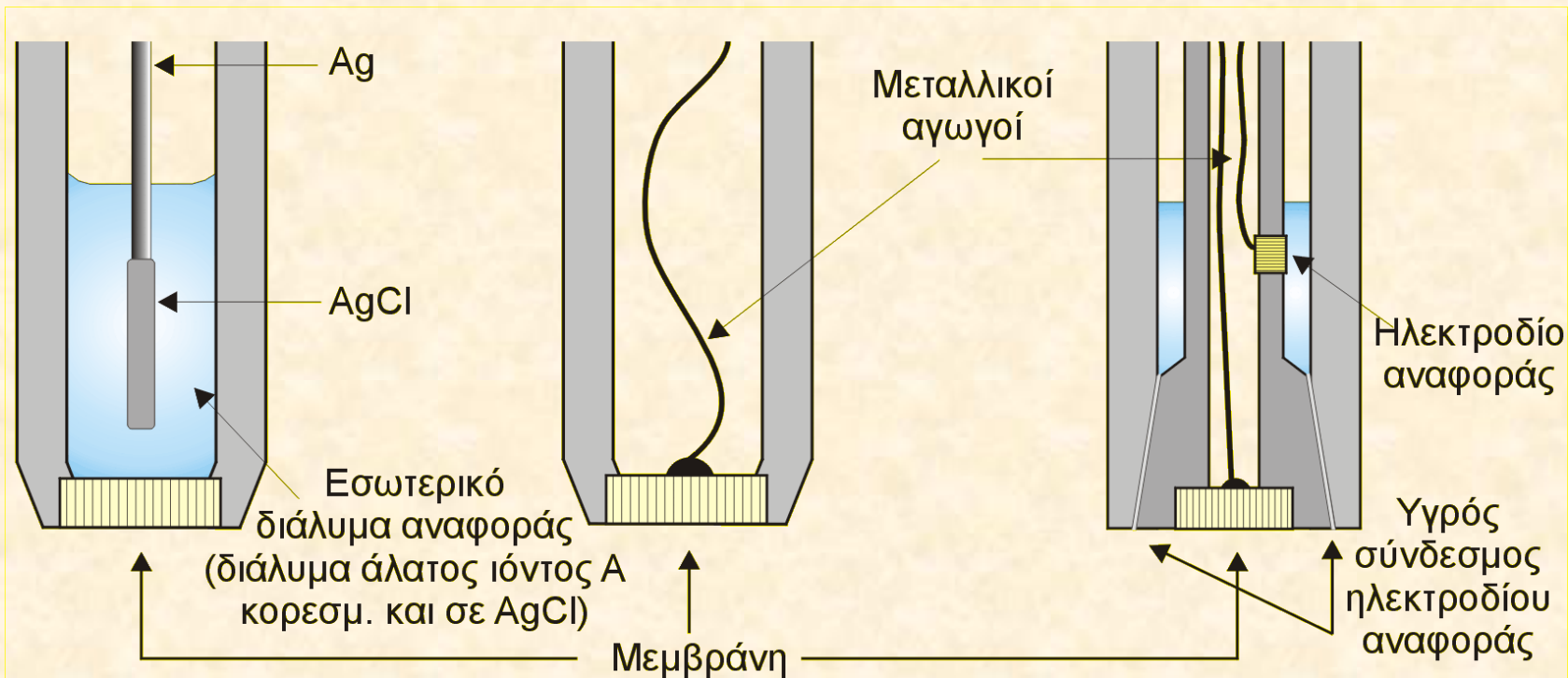
(β) Ταχύτητα απόκρισης



(γ) Θερμοκρασιακή εξάρτηση/υστέρηση



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



Με εσωτερικό
ηλεκτρόδιο αναφοράς

Με στερεή
επαφή

Ηλεκτρόδια
συνδυασμού

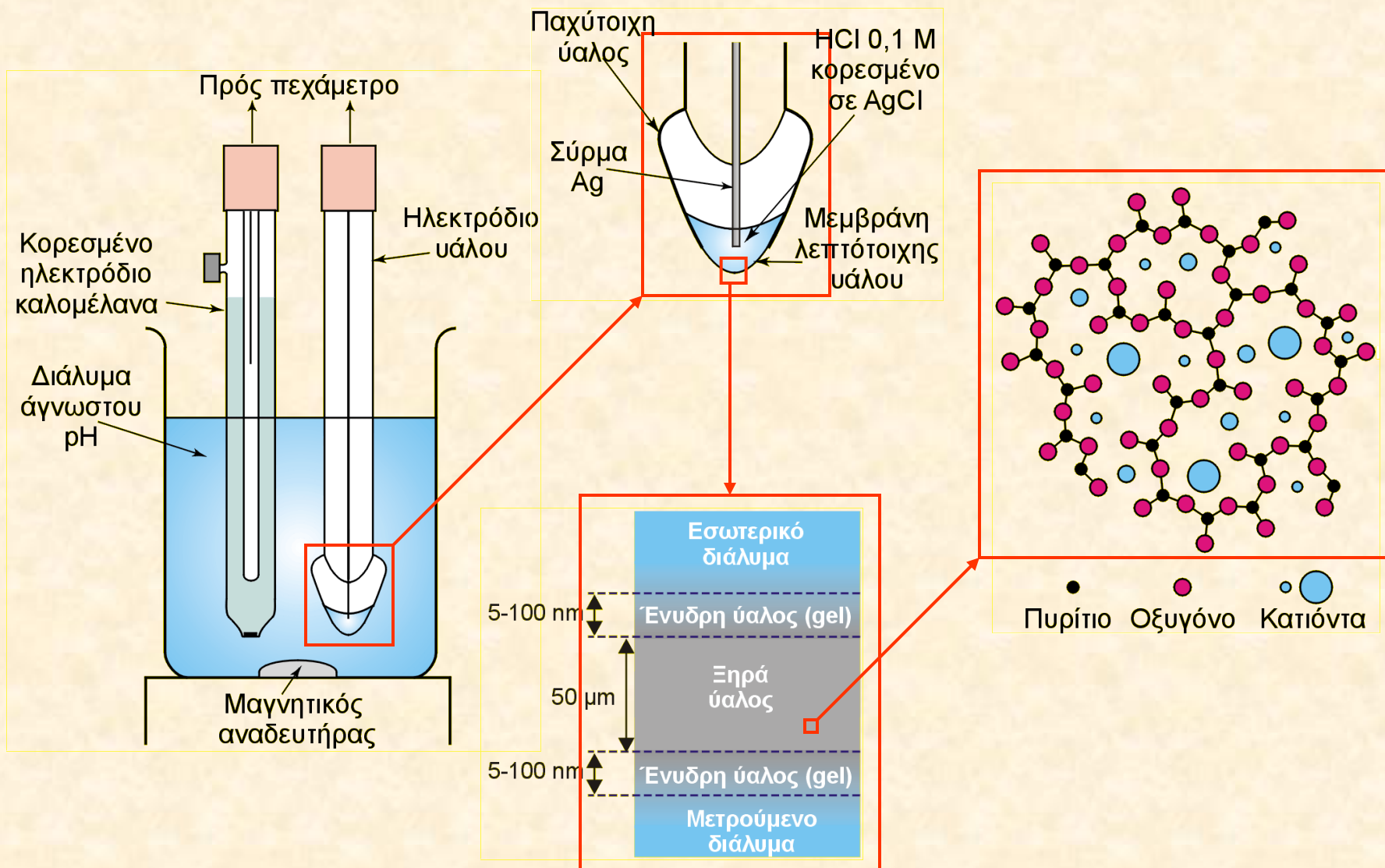
Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων τύπου “Στερεάς μεμβράνης” (2/2)

Προσδιοριζόμενο ιόν/ υλικό μεμβράνης	Περιοχή λειτουργίας, M	Παρεμποδίσεις
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 ($C_{\text{παρεμποδίζοντος}}/C_{\text{αναλύτη}}$) για να μην υπάρχει παρεμπόδιση.

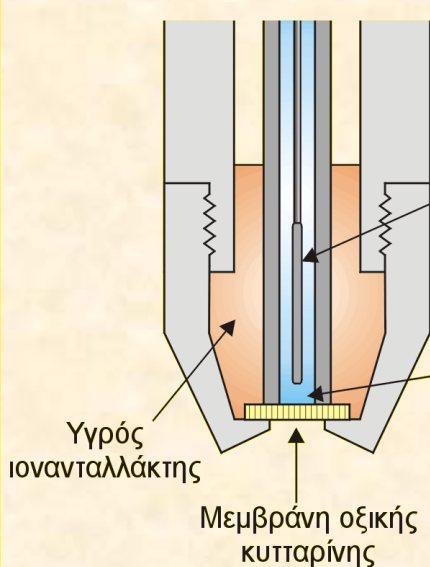
• **πνλ:** πρέπει να λείπουν.

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

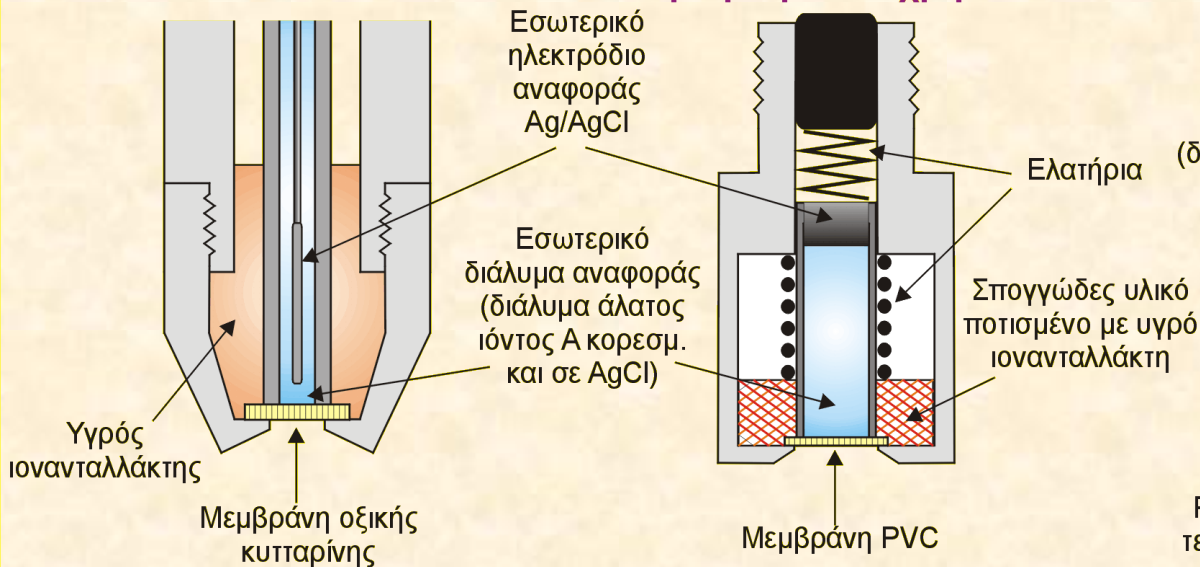


Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων τύπου “Υγρής μεμβράνης” (1/3)

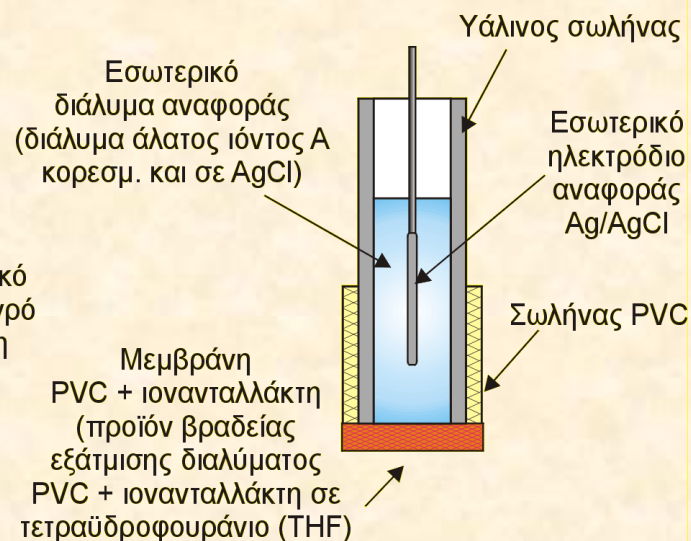
Παλιός
εμπορικός τύπος



Σύγχρονος
τύπος κεφαλής
‘περιορισμένων χρήσεων’



Τύπος εύκολα
κατασκευαζόμενος
στο εργαστήριο



Υγρός ιονανταλλάκτης: Ηλεκτρενεργή ουσία + Διαλύτης

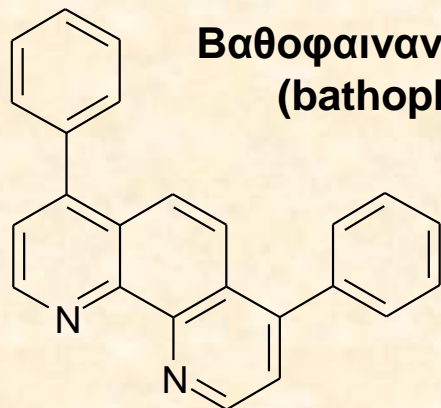
Ηλεκτρενεργή ουσία: Ιοντική ένωση αποτελούμενη από το μετρούμενο ιον + ένα δυσκίνητο (ογκώδες, λιπόφιλο) αντισταθμιστικό ιόν.

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

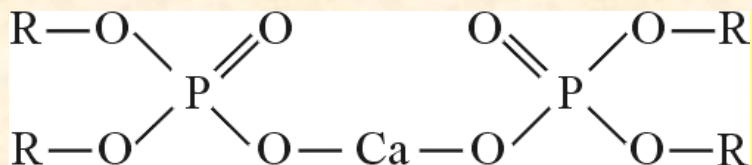
Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων τύπου “Υγρής μεμβράνης” (2/3)

Εμπορικά εκλεκτικά ηλεκτρόδια τύπου “υγρής μεμβράνης”

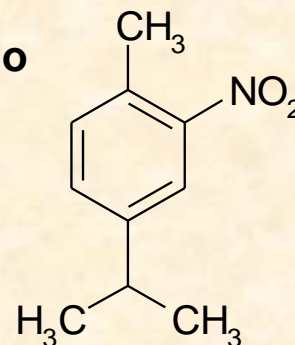
Ιόν	Ιοναντάλακτης (ηλεκτρενεργή ουσία + διαλύτης)
Ca^{2+}	$[(\text{RO})_2\text{PO}_2^-]_2\text{Ca}^{2+}$ (R = C_8H_{17} – έως $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ –) + $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})\text{P}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$
$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	$[(\text{RO})_2\text{PO}_2^-]_2\text{Ca}^{2+}$ (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



Διαλκυλοφωσφορικό ασβέστιο



***p*-Νιτροκυμόλιο**

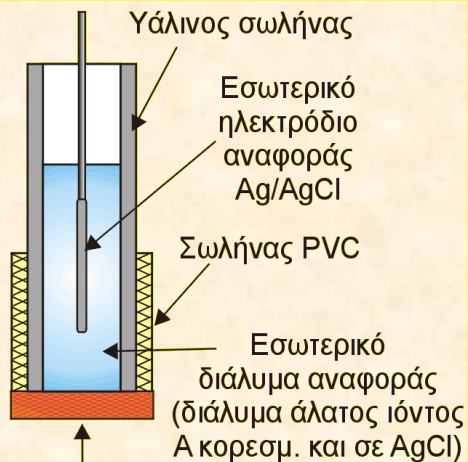


Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων τύπου “Υγρής μεμβράνης” (3/3)

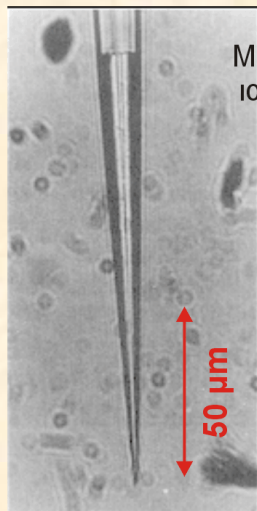
Εμπορικά εκλεκτικά ηλεκτρόδια τύπου “υγρής μεμβράνης”		
Μετρούμενο ión	Περιοχή λειτουργίας, M	Παρεμποδίσεις *
Ca²⁺	1 - 5×10 ⁻⁷	10 ⁻⁵ Pb ²⁺ / 4×10 ⁻³ Hg ²⁺ , H ⁺ / 6×10 ⁻³ Sr ²⁺ / 2×10 ⁻⁴ Fe ²⁺ / 4×10 ⁻² Cu ²⁺ / 5×10 ⁻² Ni ²⁺ / 0,2 NH ₃ , 0,2 Na ⁺ / 0,3 Tris ⁺ / 0,3 Li ⁺ / 0,4 K ⁺ 0,7 Ba ²⁺ / 1,0 Zn ²⁺ , 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)



Μεμβράνη PVC + ιονανταλλάκτη
(προϊόν βραδείας εξάτμισης διαλύματος
PVC + ιονανταλλάκτη σε
τετραϋδροφουράνιο (THF))



Fluka 
Chemika

Ionophores and Cocktails

Potassium Ionophore I

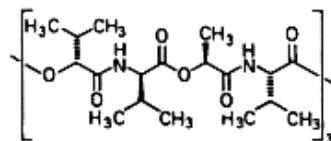
60403

(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])

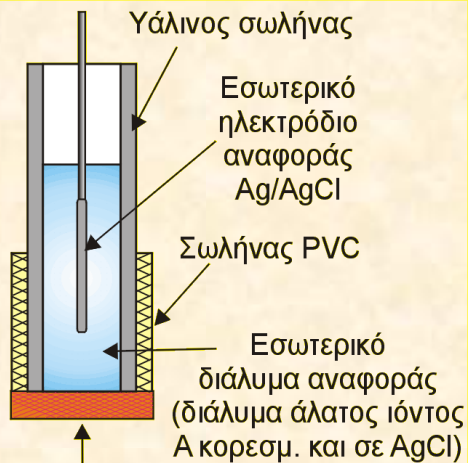
²⁾ membrane without potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate

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

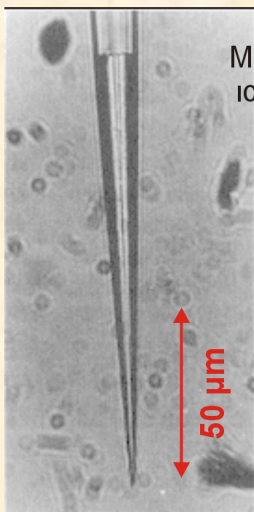
Application 2 and Sensor Type

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)



Μεμβράνη PVC + ιονανταλλάκτη
(προϊόν βραδείας εξάτμισης διαλύματος
PVC + ιονανταλλάκτη σε
τετραϋδροφουράνιο (THF))



Μικροηλεκτρόδιο υγρού
ιονανταλλάκτη καλίου
στο ακροφύσιό του

Fluka 
Chemika

Ammonium Ionophore I

(Nonactin)
C₄₀H₆₄O₁₂ M_r 736.95 [6833-84-7]

09877

Selectophore®

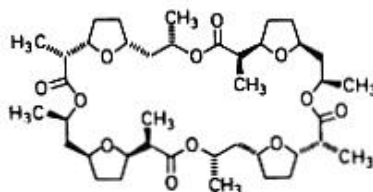
100 mg sFr. 75.—
1 g sFr. 560.—

Application and Sensor Type

Assay of NH₄⁺-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

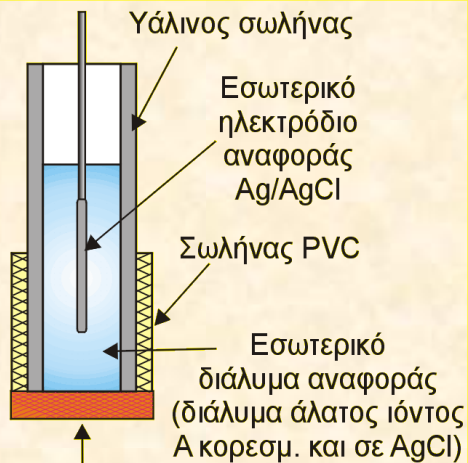
Selectivity Factors $\log K_{\text{NH}_4^+}^{\text{Pot}}$, as obtained by the separate solution method (0.1 M solutions of the chloride salts) [108]:

$\log K_{\text{NH}_4^+}^{\text{Pot}}$	-3.8
$\log K_{\text{NH}_4^+}^{\text{Pot}}$	-3.6
$\log K_{\text{NH}_4^+}^{\text{Pot}}$	-2.9
$\log K_{\text{NH}_4^+}^{\text{Pot}}$	-0.8
$\log K_{\text{NH}_4^+}^{\text{Pot}}$	-5.5
$\log K_{\text{NH}_4^+}^{\text{Pot}}$	-4.8

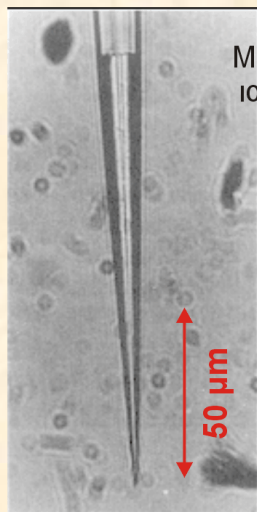
Electrode Function, Detection Limit

Nernstian electrode response with a detection limit at $\log a_{\text{NH}_4^+} = -5.8$ (NH₄Cl solutions)

Σύγχρονοι τύποι υγρών ιονανταλλακτών - Cocktails (3/3)



Μεμβράνη PVC + ιονανταλλάκτη
(προϊόν βραδείας εξάτμισης διαλύματος
PVC + ιονανταλλάκτη σε
τετραϋδροφουράνιο (THF))



Μικροηλεκτρόδιο υγρού
ιονανταλλάκτη καλίου
στο ακροφύσιό του

Fluka
Chemika

Ionophores and Cocktails

19

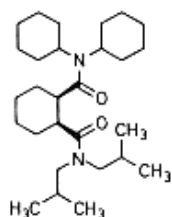
Lithium Ionophore III

(ETH 1810; N,N-Dicyclohexyl-N',N'-diisobutyl-cis-cyclohexane-1,2-dicarboxamide)
C₂₈H₅₀N₂O₂ 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]

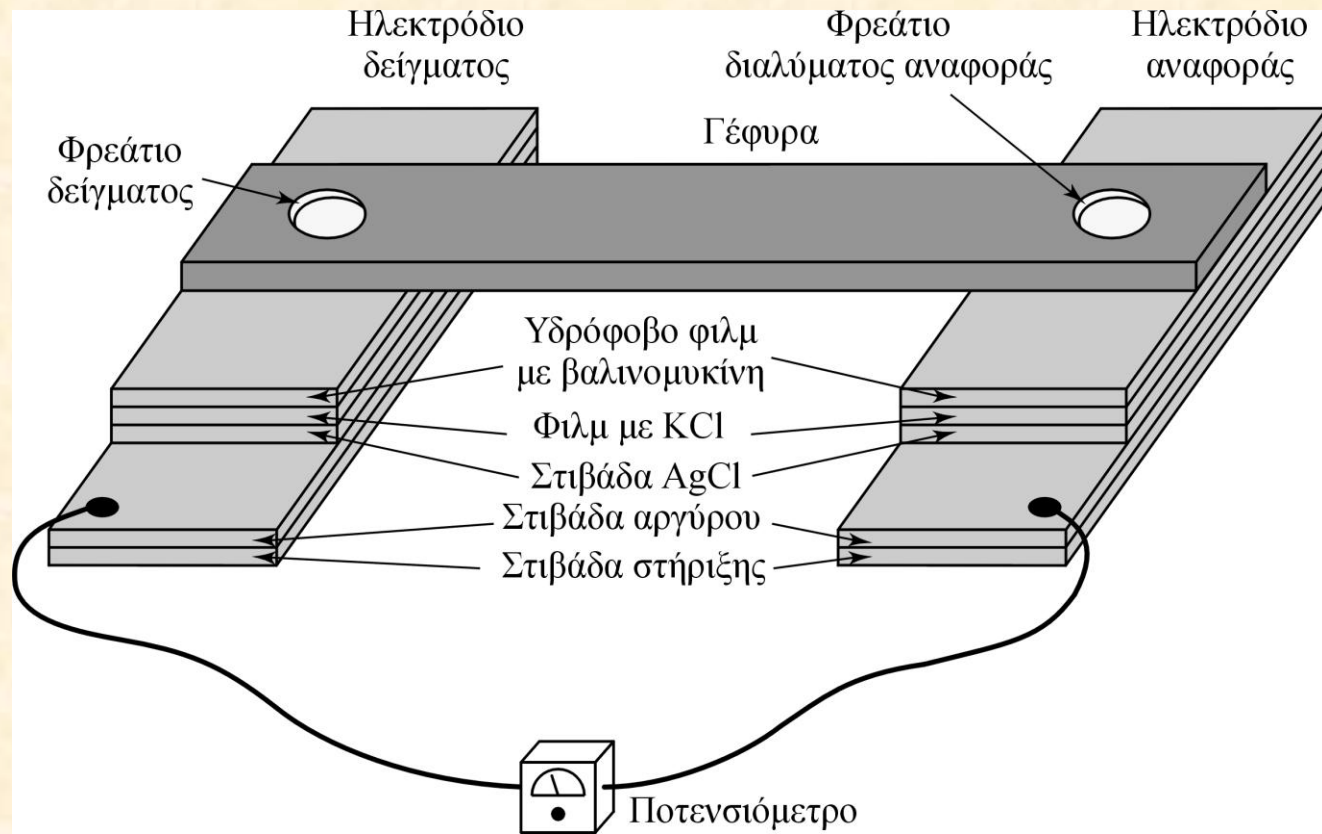
Recommended Membrane Composition

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

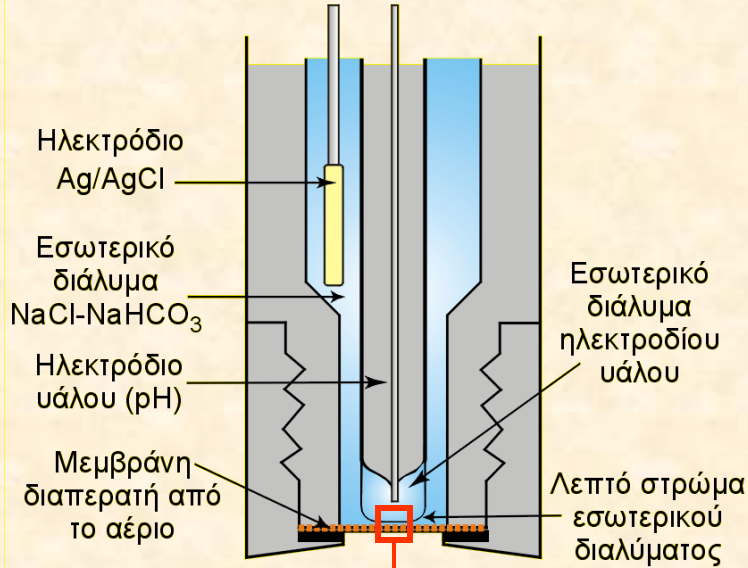
Πολυστιβαδικά ιονανταλλακτικά ηλεκτρόδια



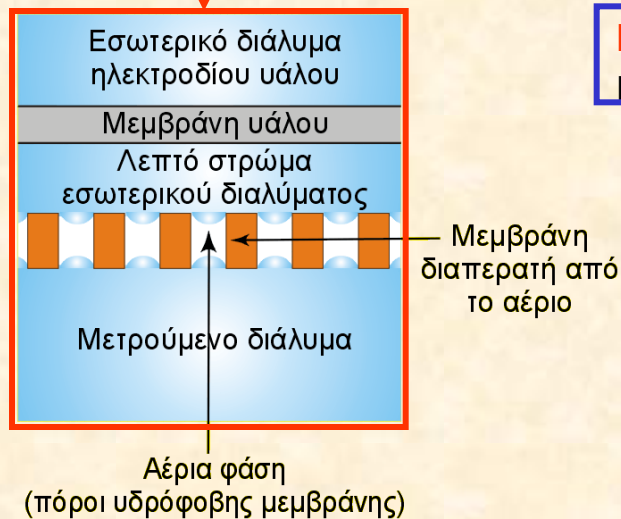
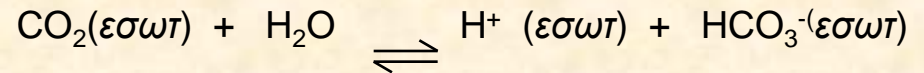
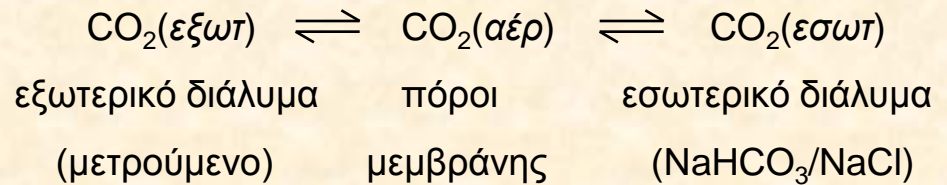
Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες που βασίζονται σε **πολυστιβαδικές μεμβράνες με ακινητοποιημένα αντιδραστήρια**.

Ηλεκτρόδια αερίων (1/2)

Προς όργανο μετρήσεων



Τυπικό παράδειγμα: **Ηλεκτρόδιο CO₂**

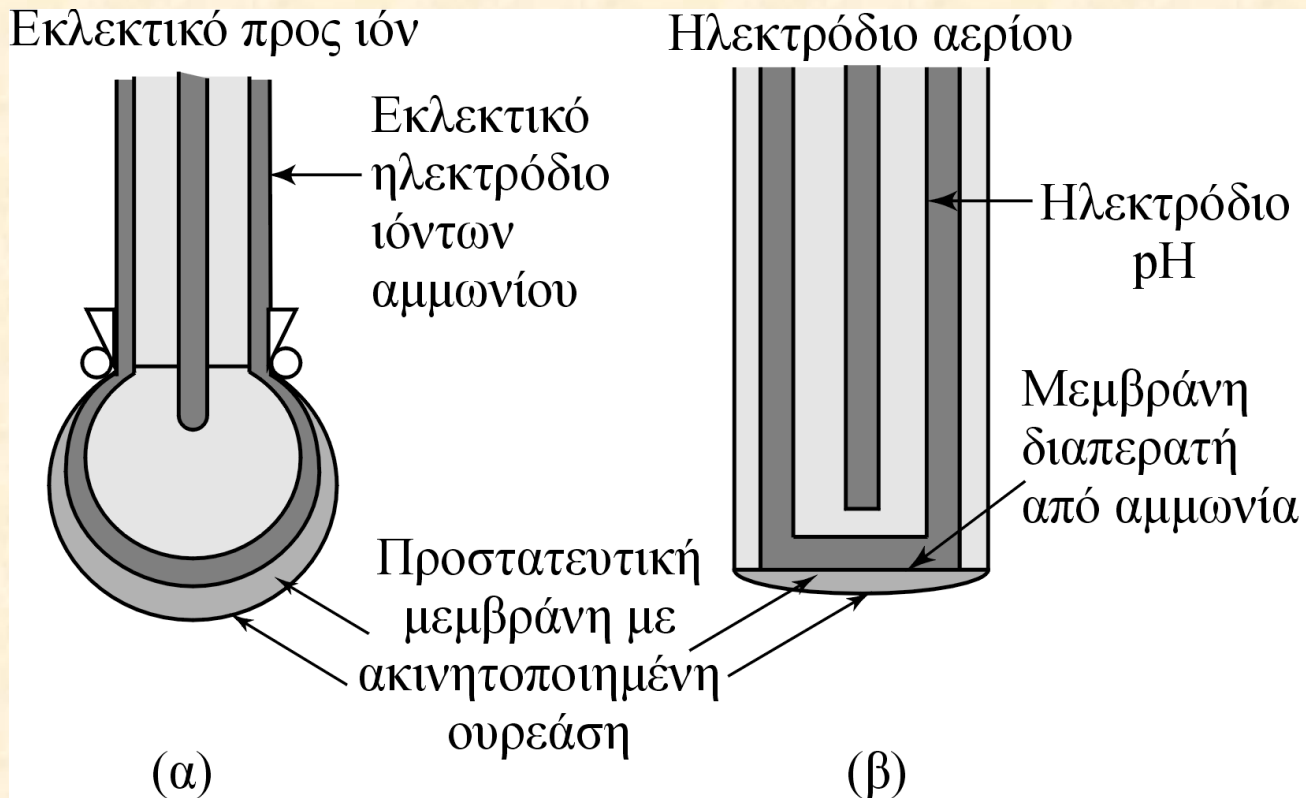


Προσοχή: Το εσωτερικό διάλυμα δεν έρχεται σε επαφή με το μετρούμενο.

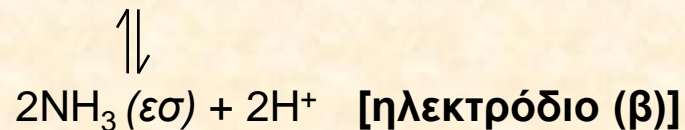
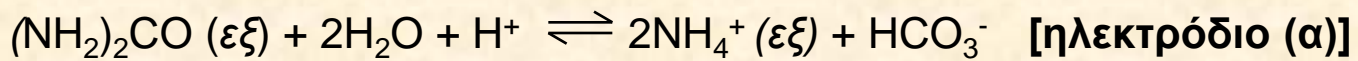
Ηλεκτρόδια αερίων (2/2)

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)

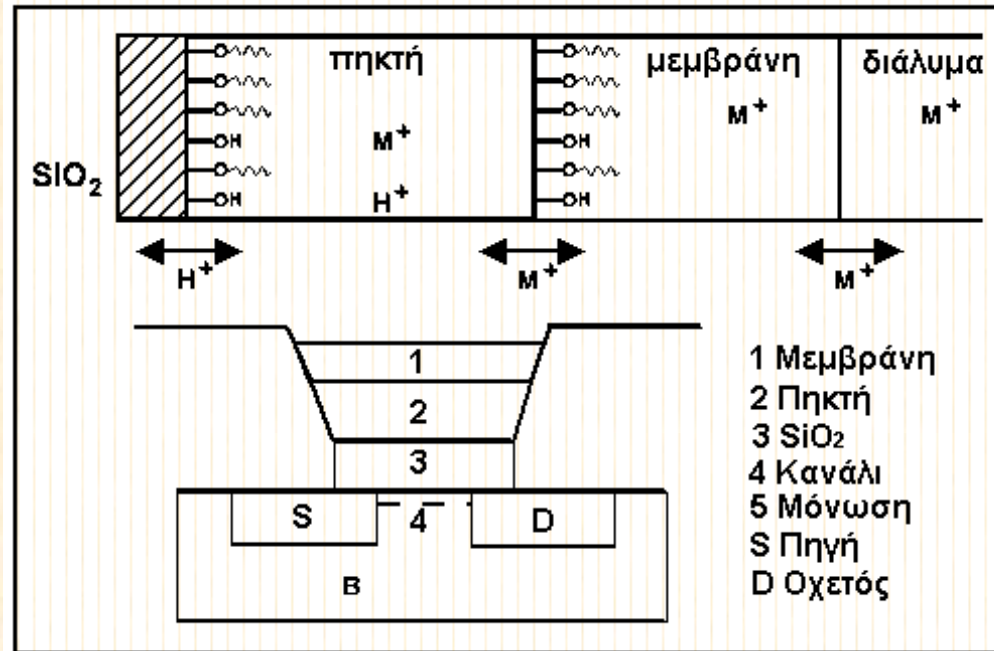
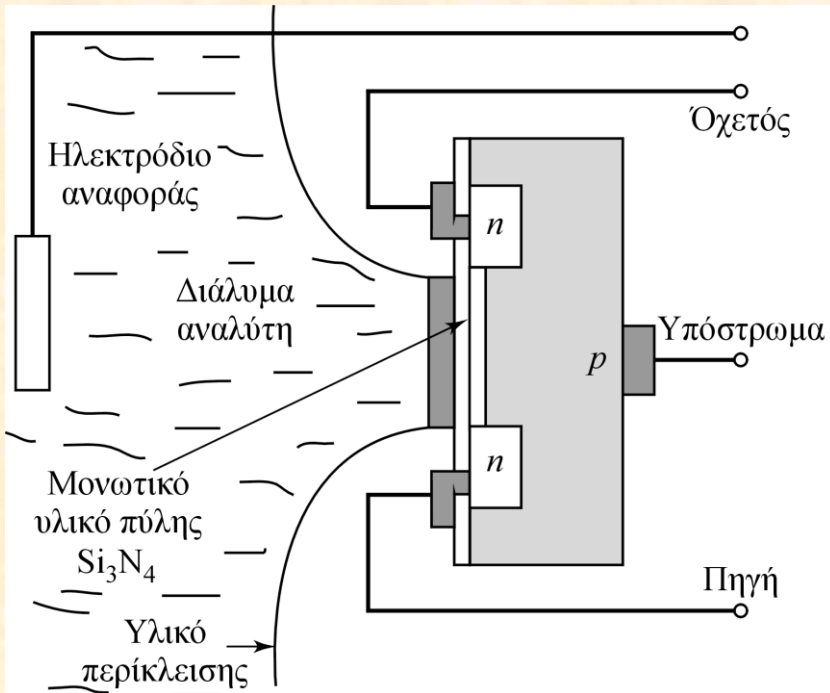
Ποτενσιομετρικοί βιοαισθητήρες



Τυπικό παράδειγμα: **Ηλεκτρόδια ουρίας**



Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια με Τρανζίστορ Επίδρασης Πεδίου (ISFET)

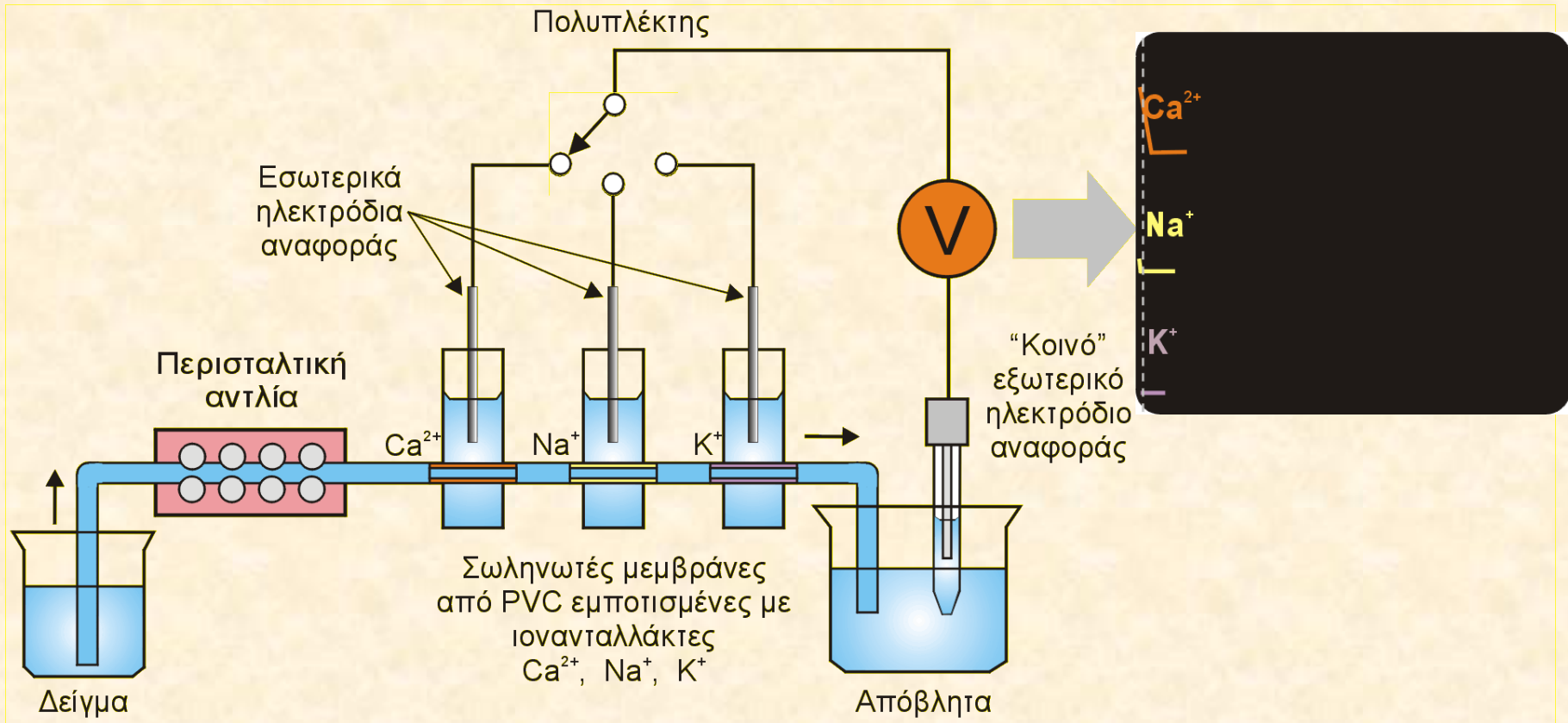


- Τσίπ πυριτίου τύπου p στην επιφάνεια του οποίου υπάρχουν δύο περιοχές τύπου n, η **πηγή** και ο **οχετός**, σε μικρή απόσταση μεταξύ τους.
- Η κατασκευή αυτή καλύπτεται από ένα μονωτικό στρώμα (SiO₂ η Si₃N₄)
- Στο στρώμα αυτό **ακινητοποιείται μία πηκτή που περιέχει ιόντα M και αυτή καλύπτεται από 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.

Κλινικοί Αναλυτές Ροής

Κλινικοί αναλυτές ηλεκτρολυτών:

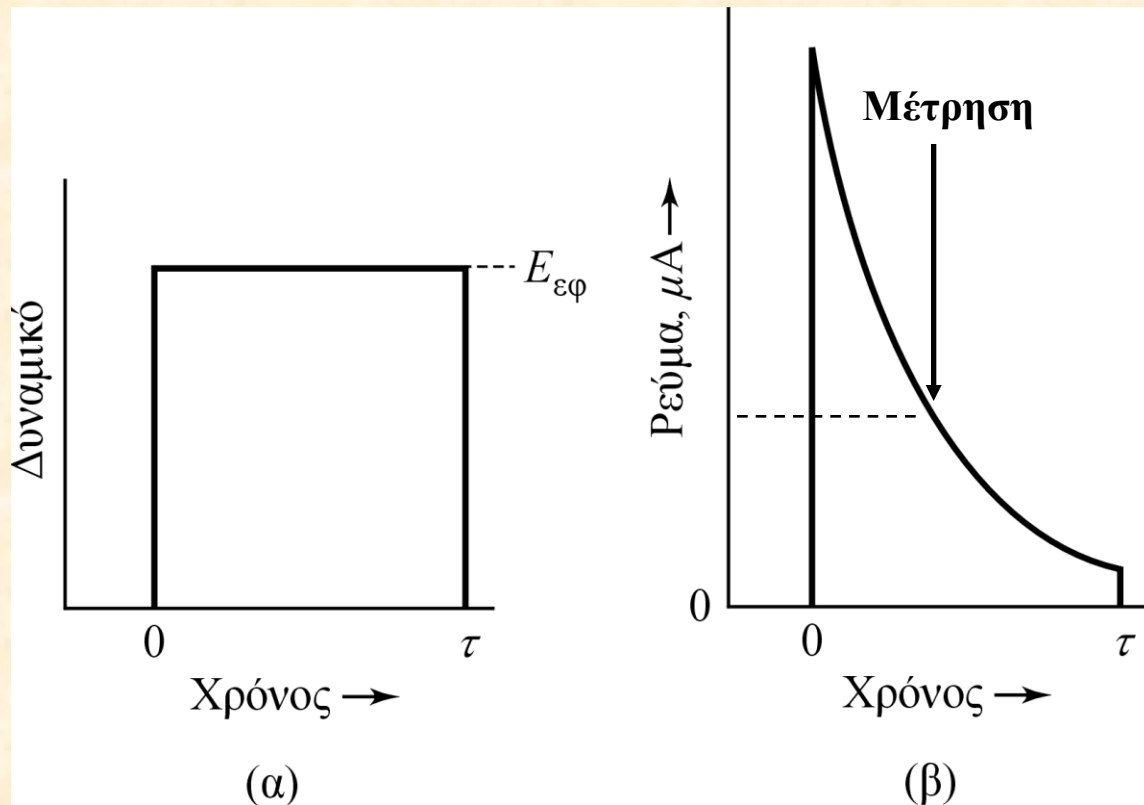
Πολύπλεξη εκλεκτικών ηλεκτροδίων σε συστήματα συνεχούς ροής (αρχή)



Αμπερομετρία

- Αρχή
- Αμπερομετρικοί κλινικοί βιοαισθητήρες

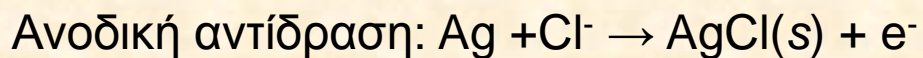
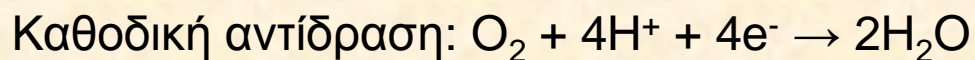
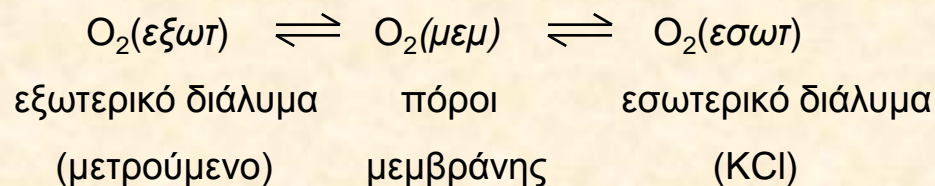
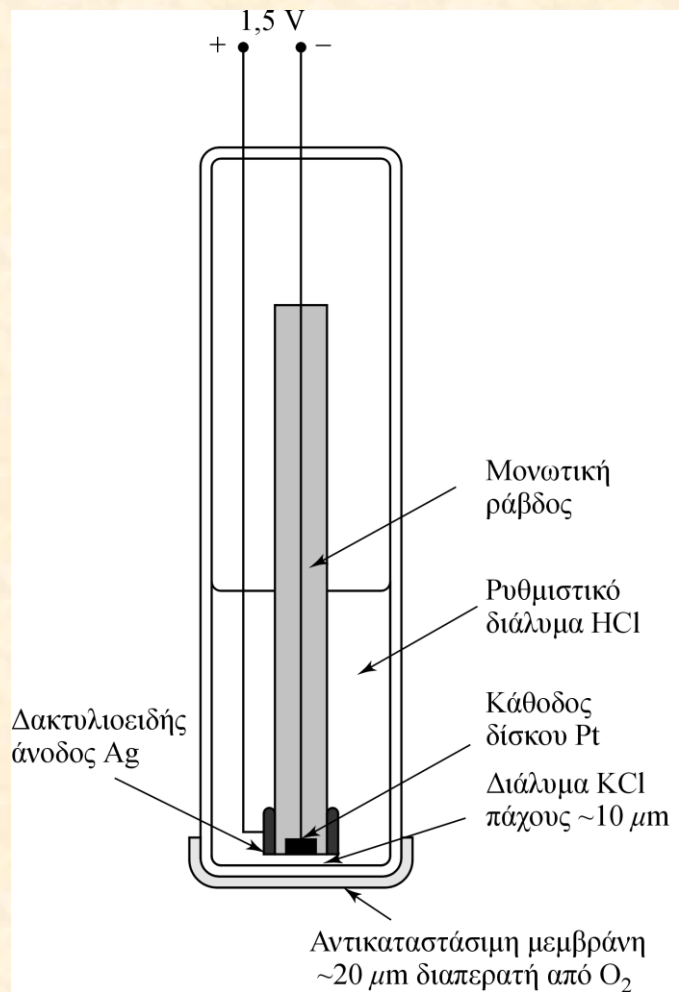
Αρχή αμπερομετρίας



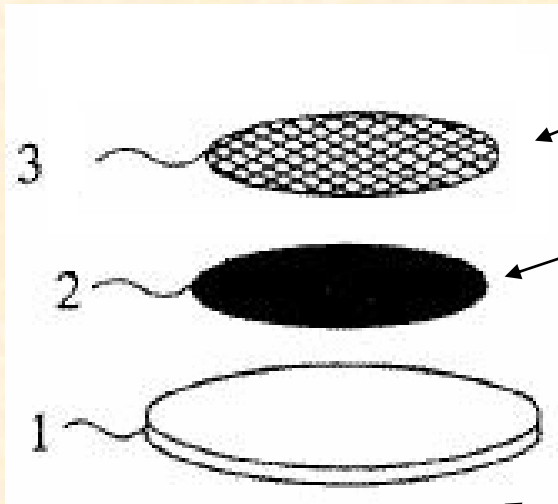
Μέτρηση ρεύματος (β) μετά από επιβολή δυναμικού (α) ικανού για την εκκίνηση οξειδοαναγωγικής αντίδρασης

Χρήση μικροηλεκτροδίων καθιστά τη τεχνική μη καταστροφική (ελάχιστο ποσοστό της συνολικής ποσότητας αναλύτη καταστρέφεται σε κάθε μέτρηση)

Αισθητήρας οξυγόνου (ηλεκτρόδιο Clark)

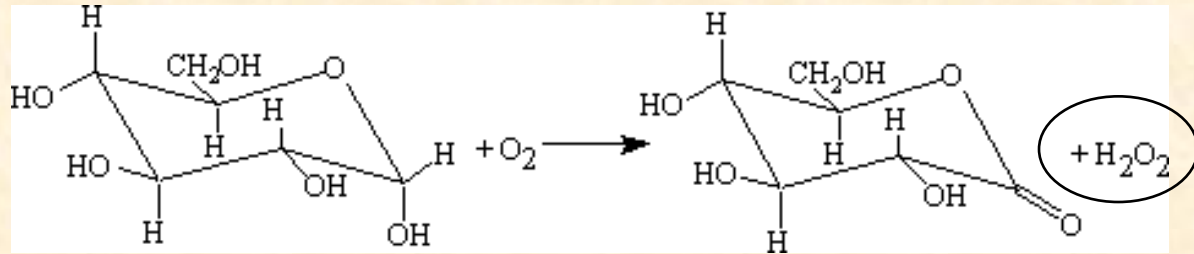


Βιοαισθητήρας γλυκόζης

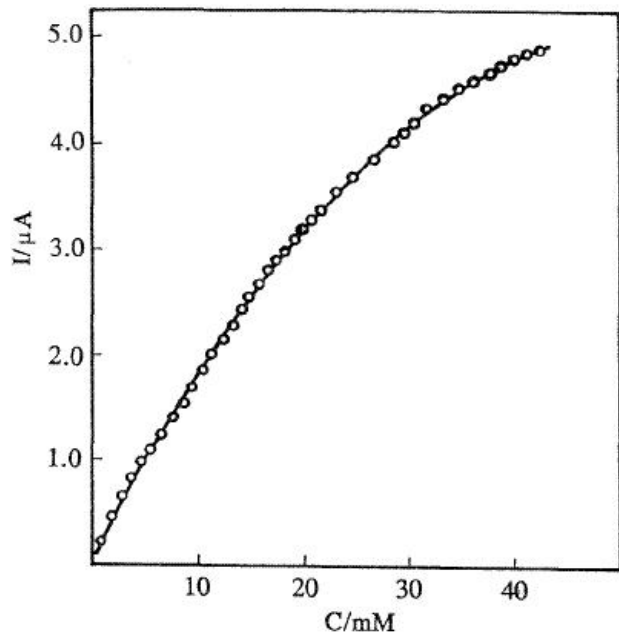


(3) Μεμβράνη διαπερατή από αέρια

(2) Μεμβράνη με ακινητοποιημένη οξειδάση της γλυκόζης



(1) Μεμβράνη διαπερατή από μόρια γλυκόζης



Αντίδραση ανόδου:

