

# **ELEKTROHEMIJSKE ANALITIČKE METODE**

**Elektrohemijske metode** koje se koriste za kvantitativnu i kvalitativnu analizu su bazirane na merenju veličina (potencijal, struja, provodljivost, količina elektriciteta i dr.) koje zavise od sastava i sadržaja supstanci u rastvoru. Često se nazivaju i elektroanalitičke metode.

**Elektroanalitička hemija** - oblast elektrohemije koja uključuje hemijsku analizu upotrebom elektrohemijskih tehnika

**Prednosti:**

- ✓ nisu skupe
- ✓ nedestruktivne su
- ✓ određuju i oksidaciona stanja
- ✓ brze su.

**Mane:**

- ✓ loša selektivnost
- ✓ nepogodne za kvalitativnu analizu
- ✓ mere aktivnost a ne koncentraciju (nepogodne za visoke koncentracije)
- ✓ manje osetljive od spektrohemijskih metoda.

Takođe je moguće pratiti promenu nekih elektrohemijskih parametara u funkciji vremena.

Tipovi elektroanalitičkih tehnika (na osnovu električne osobine koja se meri):

- ✓ Potencijometrija
- ✓ Voltometrija
- ✓ Polarografija
- ✓ Elektrogravimetrija
- ✓ Konduktometrija
- ✓ Kulometrija
- ✓ Amperometrija

## 1. POTENCIOMETRIJA

Merenje elektrodnog potencijala elektrode u rastvoru elektrolita pri nultoj struji.

- ✓ pH metri
- ✓ Jon-selektivne elektrode
- ✓ Potenciometrijske titracije (E u funkciji zapremine utrošenog titranta)

Korištenje Nernstove jednačine koja povezuje elektrodni potencijal i aktivnost merenog jona u rasvoru.

## 2. VOLTAMETRIJA

Određivanje koncentracije jona u razblaženim rastvorima merenjem struje kao funkcije napona.

## 3. POLAROGRAFIJA

Voltametrija s kapajućom živinom elektrodom.

## **4. ELEKTROGRAVIMETRIJA**

Metoda kvantitativne analize koja se zasniva na porastu mase katode redukcijom metalnog jona iz rastvora. Merenjem katode pre i posle elektrolize dobije se količina prisutnog metalnog jona u rastvoru.

## **5. KULOMETRIJA**

Elektroliza rastvora i korištenje Faraday-evog zakona koji povezuje količinu elektriciteta i iznos hemijske promene.

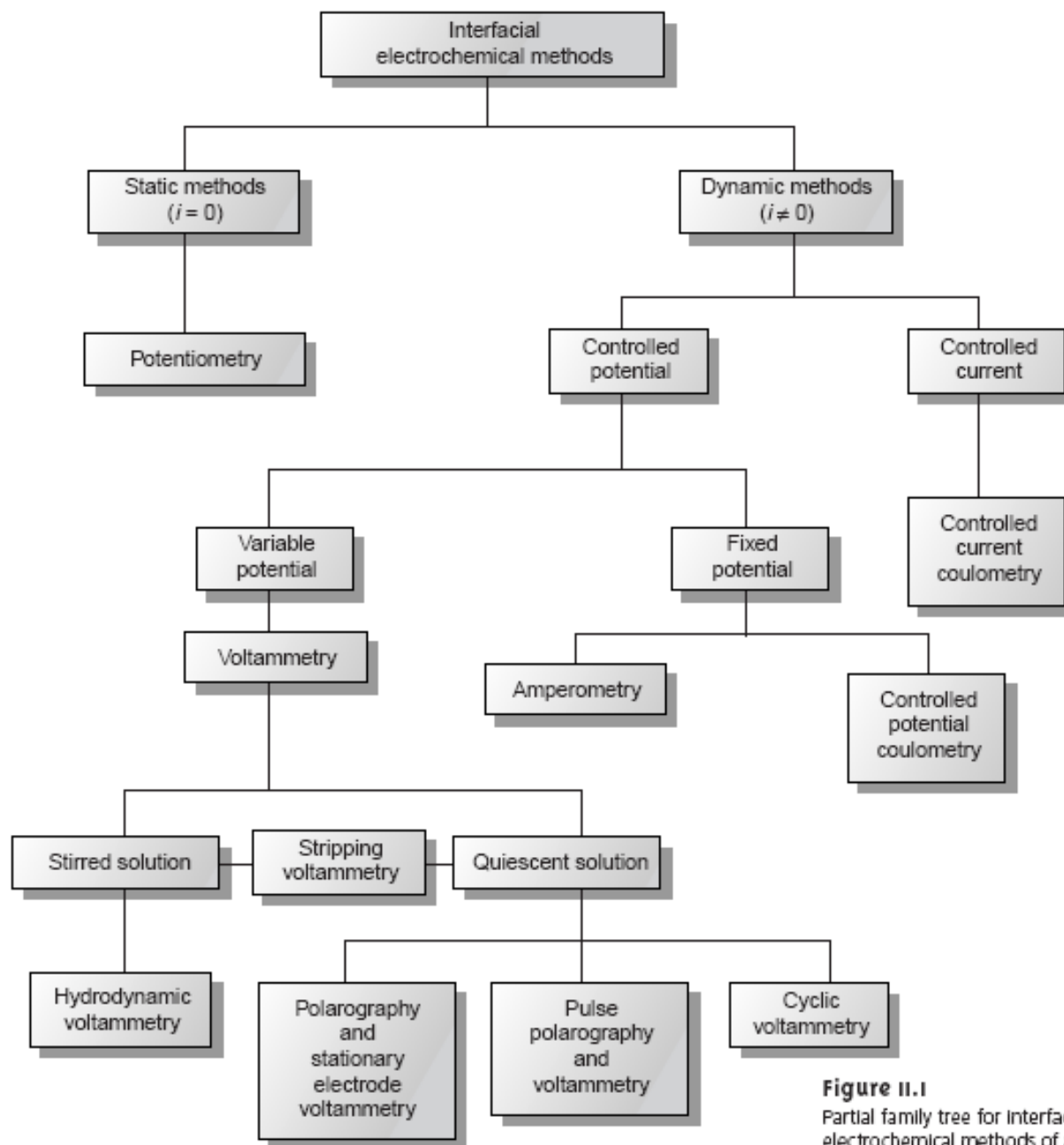
[ $9.65 \times 10^4$  kulona potrebno je za elektrolizu 1 mola jednovalentnog elektrolita].

## **6. KONDUKTOMETRIJA**

Merenje provodljivosti rastvora koristeći inertne elektrode i naizmeničnu struju. Koncentracija jona u rastvoru određuje se na osnovu provodljivosti.

## **7. AMPEROMETRIJA**

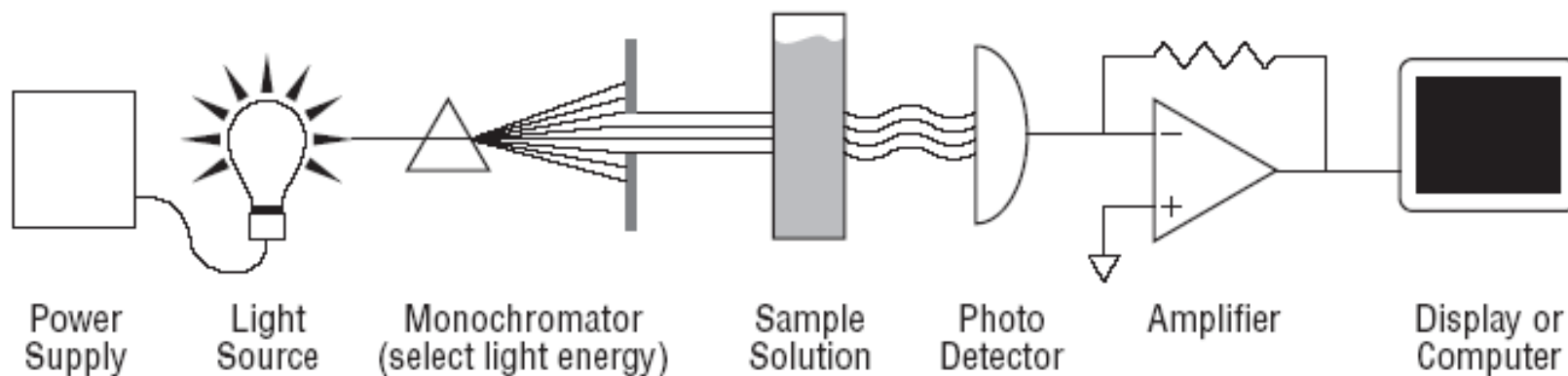
Tehnika pri kojoj se meri struja koja prolazi kroz elektrolitsku ćeliju pri konstantnom potencijalu. Može se koristiti za određivanje koncentracije redoks vrsta u rastvoru



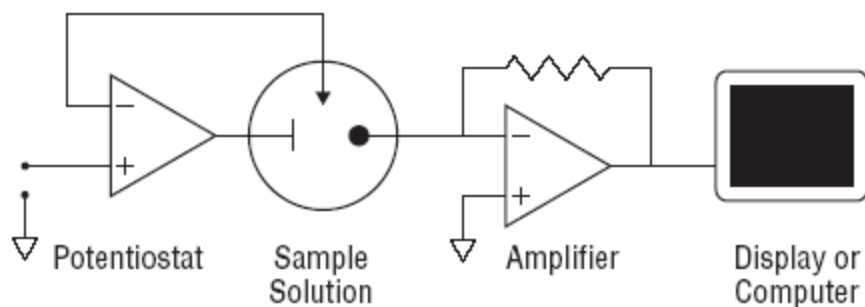
**Figure 11.1**

Partial family tree for interfacial electrochemical methods of analysis.

## Šema spektrohemijskog uređaja

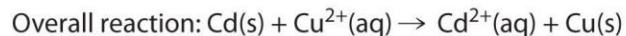
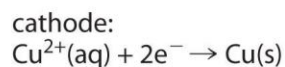
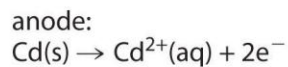
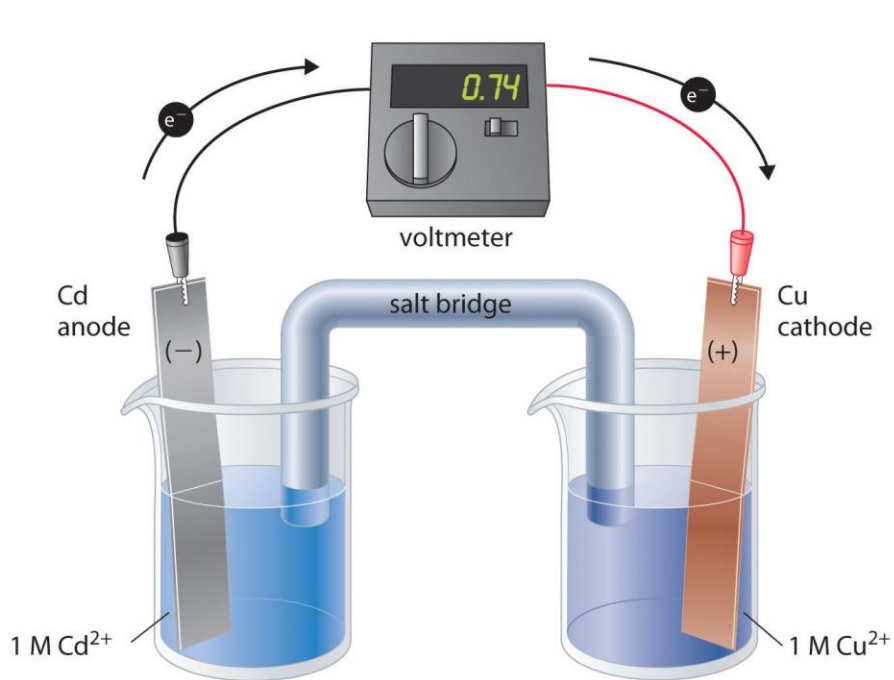


## Šema elektrohemijskog uređaja

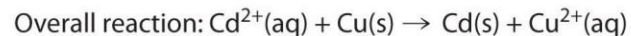
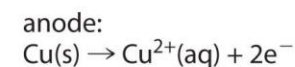
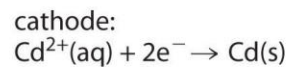
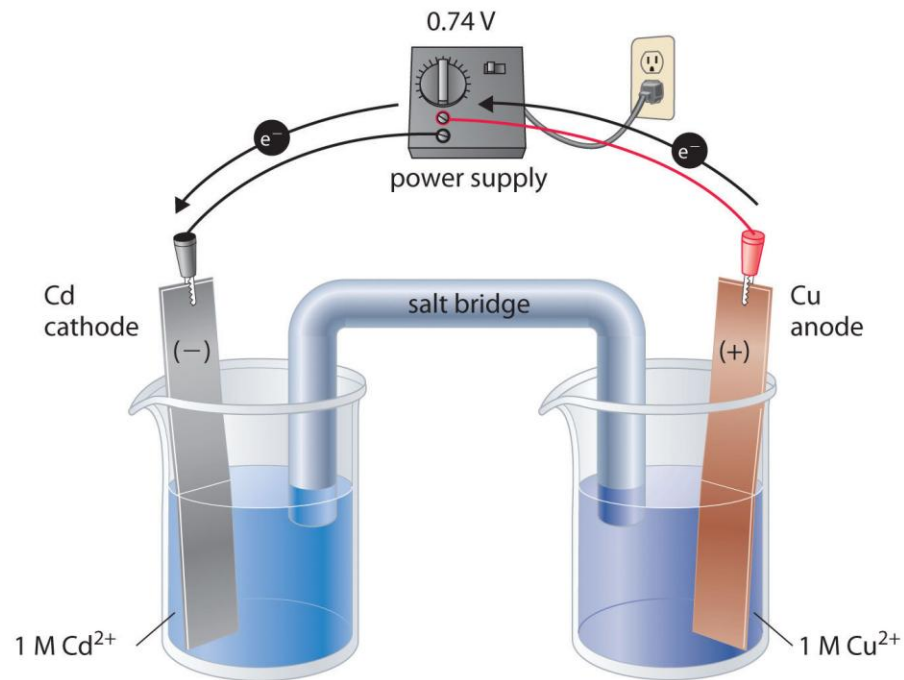


Direktna konverzija hemijske informacije u električni signal.  
Jednostavna konstrukcija

# Galvanska i elektrohemijska ćelija

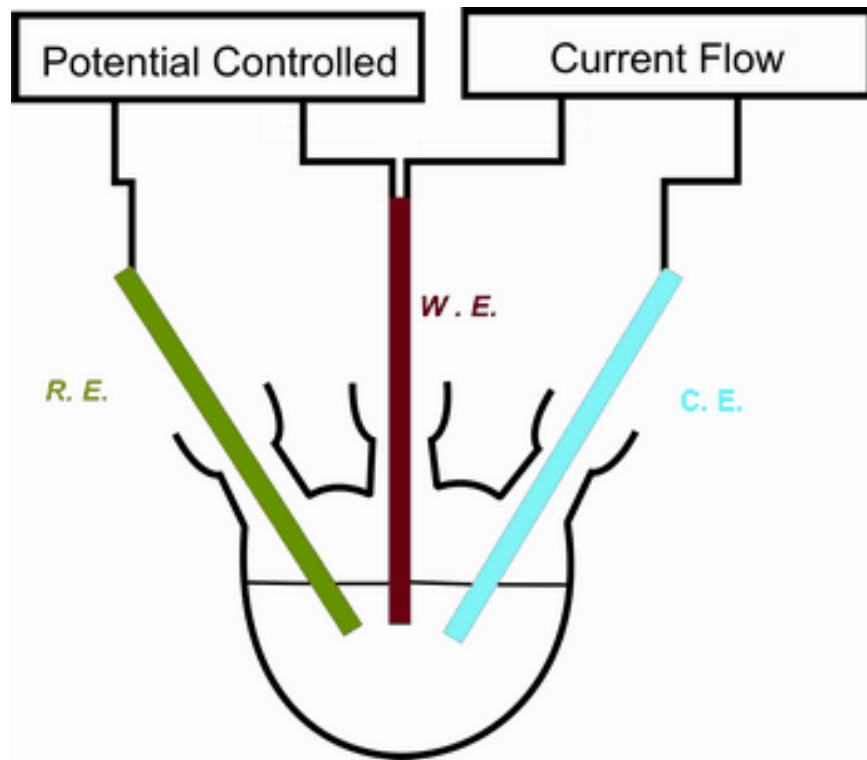


**(a) Galvanic cell**



**(b) Electrolytic cell**

# Troelektrodna elektrohemijska ćelija



Funkcija referentne elektrode je odvojena od funkcije pomoćne elektrode.

Struja koja polarizuje radnu elektrodu teče između radne i pomoćne elektrode i meri se ampermetrom.

Površina pomoćne elektrode je po pravilu mnogo veća od površine radne elektrode, da bi njen otpor bio zanemarljiv u odnosu na otpor radne elektrode.

Potencijal radne elektrode se meri u odnosu na referentnu elektrodu u zasebnom električnom kolu. Na ovaj način je referentna elektroda praktično uvek u bezstrujnom režimu i ne izlaže se polarizaciji.

## Nernstova jednačina

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

0.0591 na T=25 °C

# Referentne elektrode

Referentne elektrode treba da imaju poznat i konstantan potencijal u vremenu, nezavisno od rastvora koji se meri.

Potrebno je:

- ✓ da bude reverzibilna,
- ✓ da se pokorava Nernstovom zakonu
- ✓ da bude otporna na primenu malih struja tj. da se vraća na polazni potencijal po prestanku struje.

Kao referentne elektrode najčešće se koriste:

- ✓ kalomelova
- ✓ srebro-srebrohloridna.

## Srebro/srebro hloridna elektroda



$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}}$$

$$a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = L_{\text{AgCl}}$$

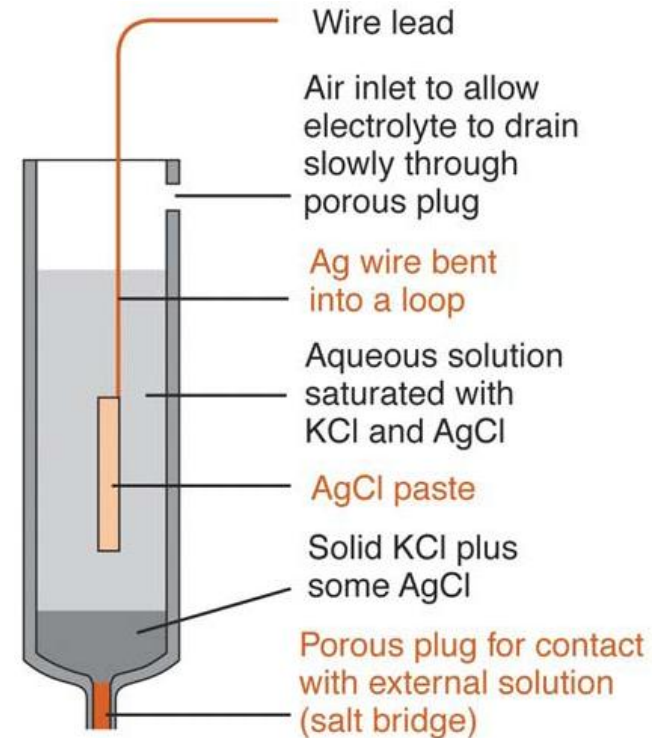
$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln L_{\text{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} = \varphi_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$$

$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = \text{const}$

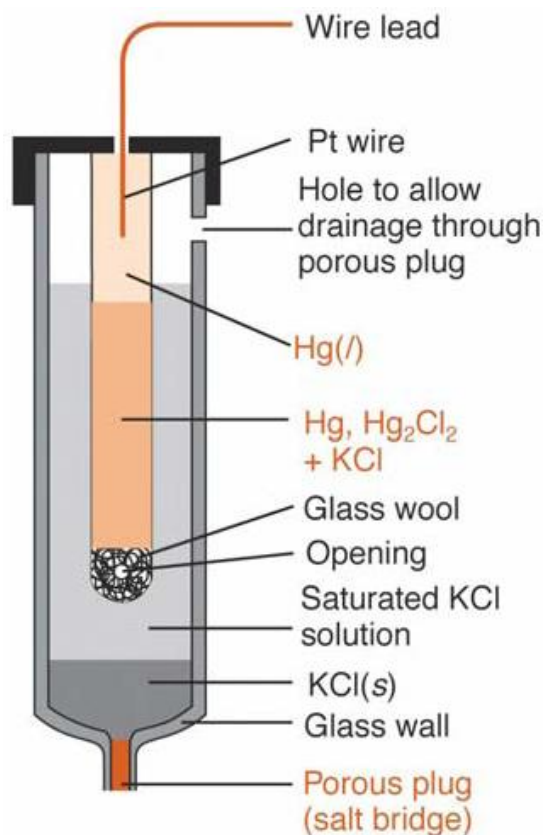
$$\varphi_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = \varphi_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

$$E = +0.199 \text{ V at } 25^\circ\text{C}$$

Elektrolit – zasićeni rastvor KCl (aktivnost  $\text{Cl}^-$  jona je konstantna) → na konstantnoj temperaturi potencijal elektrode je konstantan.



## Kalomelska i sulfatna elektroda



$$\varphi_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln L_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2 = \varphi_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$$

$\varphi_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0$

$$\varphi_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = \varphi_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Elektrolit – zasićeni rastvor KCl (aktivnost  $\text{Cl}^-$  jona je konstantna) → na konstantnoj temperaturi potencijal elektrode je konstantan.

$$E = +0.244 \text{ V at } 25^\circ\text{C}$$

Sulfatna elektroda:  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  se zameni sa  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , a KCl sa  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

# Jon selektivne elektrode

## *Ion-selective electrodes (ISE)*

Jon-selektivne elektrode su elektrode čiji se potencijal menja sa promenom aktivnosti analita.

Daju odgovor na prisutan analit.

Mere aktivnost jednog jona. Potencijal se javlja na membrani koja razdvaja analizirani rastvor od rastvora u radnoj elektrodi.

Mogu biti:

- staklene elektrode (pH elektroda,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Na^+$ )
- tečne
- čvrste elektrode
- gasne

### Primer

pH electrode

Kalcijumska ( $Ca^{2+}$ ) elektroda

Hloridna ( $Cl^-$ ) elektroda

$$E = K - \frac{0.059}{n} \log a_{AN^{n-}}$$

$$E = K + \frac{0.059}{n} \log a_{KA^{n+}}$$

Mere razliku potencijala  
kroz membranu

$$E = \frac{RT}{z_i F} \ln \left( \frac{[C^+]_{outer}}{[C^+]_{inner}} \right)$$

### Prednost

- Široka oblast linearnosti
- Mala cena
- Boja i zamućenje ne utiču na rezultat
- Mogu biti različitog oblika i veličine

*Jon-selektivna elektroda* je elektrohemijski senzor koji reaguje na aktivnost jona prema Nernst-ovoj jednačini.

*Primarni jon* je jon za čije je merenje konstruisana elektroda ( $K^+$  za kalijumovu jon-selektivnu elektrodu).

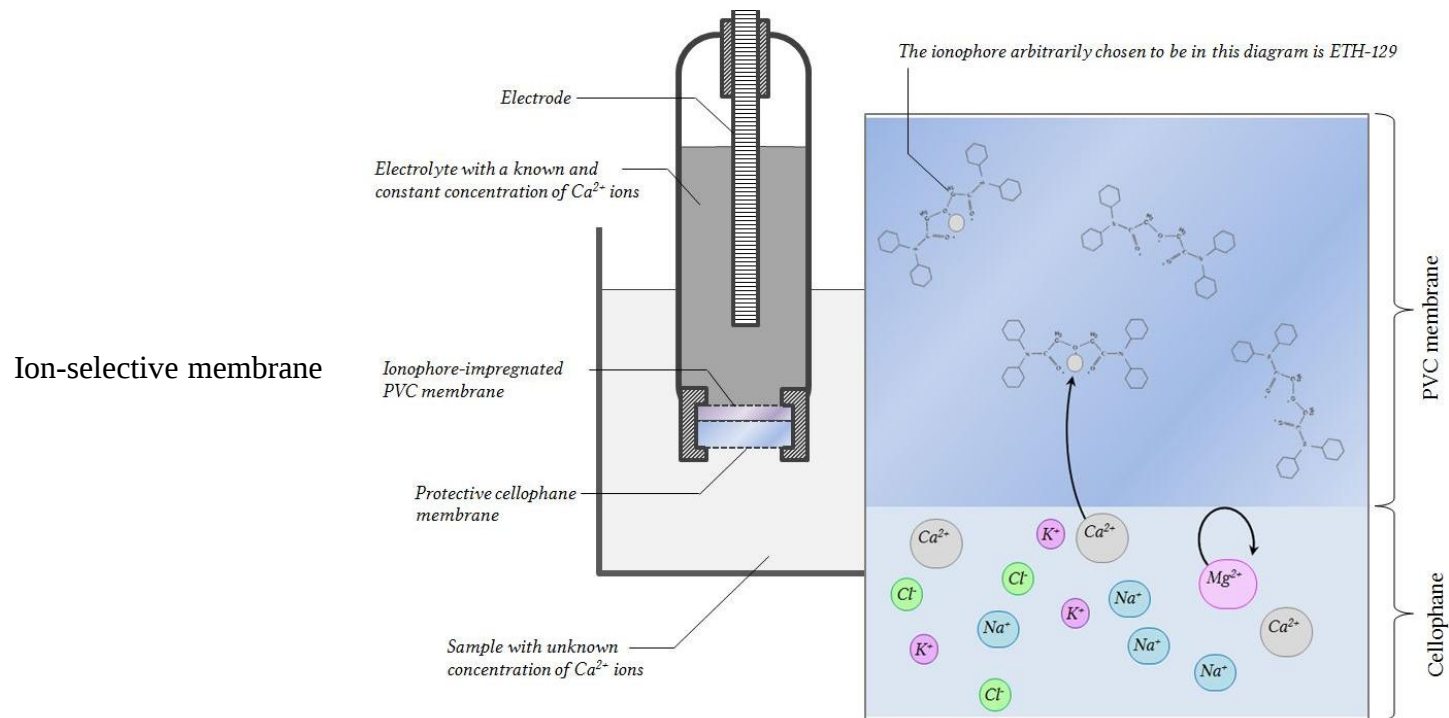
*Uređaj za detekciju gasa (gasni detektor)* je uređaj koji predstavlja kompletnu elektrohemijsku ćeliju sa referentnom i detektorskom elektrodom.

*Vreme odgovora* je vreme potrebno da jon-selektivna elektroda ili uređaj za detekciju gasa postigne potencijal manji za 1 mV od krajnjeg ravnotežnog potencijala nakon pretpostavljene trenutne promene aktivnosti određenog jona.

*Koeficijent selektivnosti* je merilo selektivnosti elektrode za primarni jon A u prisustvu interferirajućeg jona B.

*Granica detekcije* je koncentracija određivane supstance A pri kojoj potencijal elektrode odstupa za  $18/zA$  mV od pravolinijskog dela kalibracionog dijagrama.

- Sadrži semipropustljivu membranu kroz koju prolazi samo jedna vrsta jona
- Referentna elektroda je ugrađena
- Rastvor koji se nalazi unutar elektrode sadrži jon koji se određuje i čija je aktivnost konstanta
- Membrana nije porozna i nije rastvorljiva u vodi



# Principi merenja koncentracije jona

Za merenje jon-selektivnom elektrodom koristi se elektrohemijska ćelija:

Referentna elektroda | rastvor | jon-selektivna elektroda

$$EMS = E_{rs} - E_j$$

ukoliko je potencijal sistema referentne elektrode ( $E_{rs}$ ) pozitivniji od potencijala jon-selektivne elektrode ( $E_j$ ) u suprotnom slučaju njihova mesta se u jednačini zamenjuju.

Kako je potencijal referentne elektrode konstantan, promena EMS ćelije potiče jedino od promene potencijala jon-selektivne elektrode prouzrokovane promenom aktivnosti primarnih jona u rastvoru.

Potencijal jon-selektivne elektrode daje se obično u odnosu na potencijal sistema referentne elektrode, što znači da je elektromotorna sila ćelije jednaka relativnom potencijalu jon-selektivne elektrode.

U slučaju da je iz potencijala jon-selektivne elektrode potrebno izračunati aktivnost jona, ili neku drugu veličinu, potrebno je znati tačnu vrednost potencijala referentne elektrode.

Zavisnost potencijala jon-selektivne elektrode od aktivnosti primarnih jona definisana je jednačinom Nernst-ovog tipa iako jon-selektivne elektrode nisu elektrode ni prvog ni drugog tipa.

$$E_j = k_0 + (RT / zF) \ln a_i$$

Konstanta može imati vrednosti standardnog potencijala ili različite od njih zavisno od tipa jon-selektivne elektrode i odgovarajućeg procesa uspostavljanja potencijala.

Potencijal jon-selektivne elektrode je linearna funkcija  $\log a_i$ .

Ukoliko se umesto aktivnosti upotrebljava koncentracija, onda zbog značajnije promene faktora aktiviteta  $\gamma$  pri koncentracijama većim od  $10^{-4}$  M dolazi do odstupanja od prave linije.

Zbog toga je neophodno održavati konstantnu jonsku silu rastvora, pa prema tome i konstantnu vrednost faktora aktivnosti primarnih jona pomoću viška internog elektrolita. Na ovaj način se dobija pravolinijska zavisnost potencijala jon-selektivne elektrode od  $\log C_i$ .

Ovo znači da se prilikom određivanja jonske vrste, metodom kalibracionog dijagrama, merenje potencijala jon-selektivnom elektrodom mora izvoditi pri istoj jonskoj sili u standardnim rastvorima kao i u uzorcima.

Treba naglasiti da na potencijal jon-selektivne elektrode utiču samo “slobodni” primarni joni a ne oni vezani u kompleks ili nedisosovano jedinjenje, što je bitna razlika od drugih metoda (polarografija, kulometrija, elektrogravimetrija)

## Selektivnost jon-selektivnih elektroda

Iako se očekuje da jon-selektivna elektroda reaguje samo na primarne jone, ne postoji ni jedna koja neće reagovati na prisustvo drugih jona.

Iz ovoga proizilazi da će u prisustvu interferirajućih jona potencijal elektrode zavisiti i od koncentracije primarnih i koncentracije interferirajućih jona.

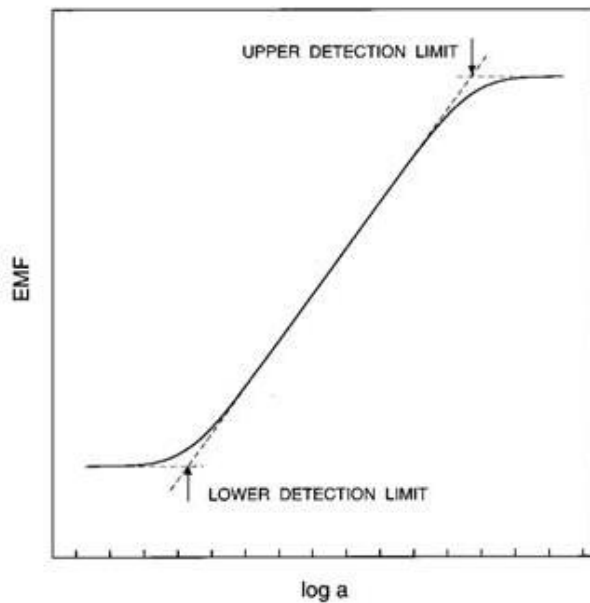
# Granica detekcije

Nernstovska granica detekcije predstavlja minimalnu koncentraciju ispod koje kalibracioni dijagram odstupa od prave linije.

Krivolinijski deo dijagrama pri manjim koncentracijama karakteriše sve manja reverzibilnost, što doprinosi povećanju vremena odgovora elektrode.

Nagib pravolinijskog dela prema jednačini za potencijal jon-selektivne elektrode treba da iznosi 59 mV na 25 °C.

Kao Nernstovski nagibi uzimaju se i oni do 55 mV, dok se kod jon-selektivnih elektroda, kod kojih je nagib manji od 55 mV koristi termin subnersntovski nagib pod uslovom da je potencijal elektrode linearna funkcija  $\ln a_i$ .



Nernstovska granica detakcije zavise i od rastvora elektrolita. Najniža granica detekcije dobija se u čistim razblaženim rastvorima primarnih jona. Povećanje ukupne koncentracije supstanci u rastvoru i prisustvo interferirajućih jona pomera ovu granicu ka višim vrednostima, što praktično znači da one zavise od sastava elektrolita u kome se izvodi merenje.

Vrsta jon-selektivne elektrode utiče na granicu detekcije jona. Kalijumova elektroda sa membranom od stakla ima za dva reda veličina veću granicu detekcije od elektrode sa tečnom membranom.

Kod srebro-halogene membrane granica detekcije je određena proizvodom rastvorljivosti određenog srebro-halogenida. Ova pojava onemogućava merenje nižih koncentracija. Pored toga kod ovih membrana sniženje temperature povećava granicu detekcije usled smanjenja proizvoda rastvorljivosti.

Kod membrana sa jonoizmenjivačima (čvrstim ili tečnim) na granicu detekcije utiču i veličine koje definišu potencijal membrane, koje je teško odrediti da bi se omogućilo izračunavanje granice detekcije.

## Vreme odgovora

Vreme postizanja ravnotežnog potencijala elektrode je takođe bitna karakteristična veličina za jon-selektivnu elektrodu i nije jednoznačno određena.

Ukoliko je veća koncentracija primarnih jona vreme odgovora je kraće.

Najkraće vreme odgovora imaju elektrode sa čvrstom membranom i ono se kreće od nekoliko desetina sekundi do desetak minuta.

Kod jon-selektivnih elektroda sa tečnim ili čvrstim jonoizmenjivačkim membranama je od nekoliko do trideset minuta.

Pored vrste membrane i načina njene izrade, koncentracija elektrolita, vrsta elektrolita i sl. imaju uticaja na vreme odgovora, pa je njegova vrednost vezana za promenu parametara a ne za vrstu jona koji se određuje.

# Staklena elektroda

Kroz staklenu membranu koja razdvaja rastvore različite kiselosti uspostavlja se membranski potencijal.

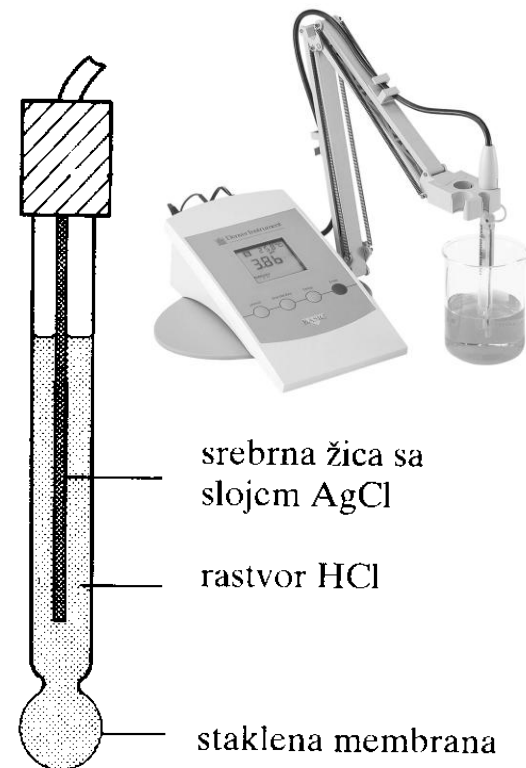
Staklo – očvršli rastop smeše oksida  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$  i  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Li}_2\text{O}$ .

U unutrašnjost staklene elektrode smeštena je  $\text{Ag/AgCl, Cl}^-$  elektroda u rastvoru  $\text{HCl}$  stalne koncentracije. Izvod ove elektrode provučen je kroz hermetički zaptiven poklopac koji sprečava isparavanje elektrolita i dodir s vazduhom. Za merenje  $\text{pH}$ , ova elektroda spreže se s referentnom elektrodom, obično komercijalnom srebro/srebrohloridnom elektrodom.

Elektromotorna sila je srazmerna logaritmu odnosa aktivnosti  $\text{H}^+$  jona sa različitih strana membrane.

Skala voltmetra u  $\text{pH}$  jedinicama kalibrisana pomoću niza puferskih rastvora poznate  $\text{pH}$  vrednosti.

$$\varphi = \varphi^0 - 0,059 \text{ pH}$$



## Izvori grešaka

- Standardi koji se koriste za kalibraciju
- Temperatura
- Jake kiseline
- Odgovor na  $\text{H}^+$

# Elektrode sa kristalnom membranom

Imaju membranu od monokristala ili od sprasenog kristala presovanog u pastilu ili stopljenog. Kristal sadrži jon koji će se određivati. Dimenzije kristalne membrane su 10 mm u prečniku i 2 mm debljine i nalaze se na kraju cevi od inertne plastike.

Potencijal koji će se javiti na membrani zavisi od koncentracija analiziranog jona u analiziranom i internom rastvoru (unutar elektrode).

Mere koncentraciju i do  $10^{-6}$  M.

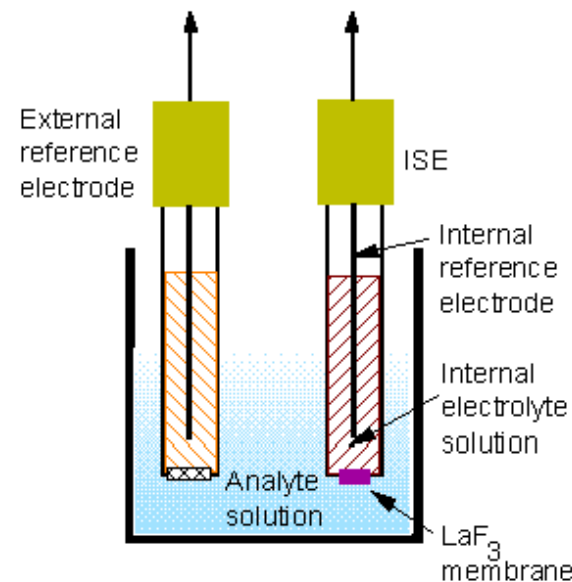
## Primeri najčešće korišćenih elektroda

Fluoridna elektroda (pH oblast 0-8.5)

Jodidna elektroda

Hloridna elektroda

Tiocijanatna i cijanidna elektrode



Membrane od teško rastvornih soli mogu se primeniti kad u kristalu odgovarajuće soli postoji neka mobilna jonska vrsta koja može da prenosi naelektrisanje. Kod membrana na bazi srebro-halogenida to su  $\text{Ag}^+$  joni koji kreću kroz membranu zbog defekata u kristalnoj strukturi. Kod membrana od  $\text{LaF}_3$  to su  $\text{F}^-$  joni. Dodatak Eu poboljšava provodjenje ove membrane usled povećanja broja defekata.

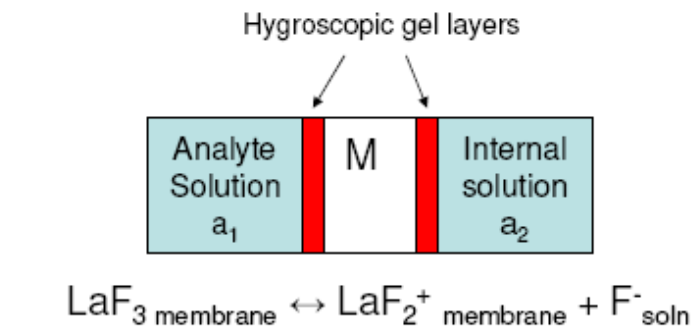
Poboljšane AgX membrane dobijaju se dodavanjem srebro sulfida sa dodatkom sulfida elemenata za koji se želi da elektroda bude selektivna.

Kod AgX membrana moguć je i čvrsti kontakt srebrom u prahu.

Unutrašnje referentne elektrode kod AgCl membrana sadrže  $\text{Cl}^-$  jon dok kod  $\text{LaF}_3$  sadrže  $\text{F}^-$  jon.

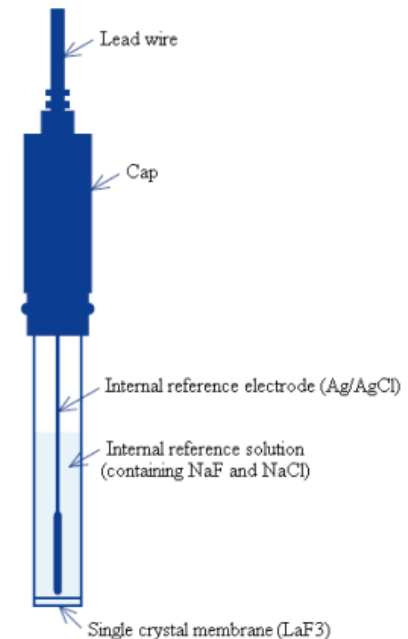
# Fluoridna elektroda

Potencijal koji će se javiti na membrani zavisi od koncentracija  $F^-$  u analiziranom i internom rastvoru (unutar elektrode).



$$E_b = E_1 - E_2 = 0.0592 \log a_1/a_2$$

$$E_{ind} = L - 0.0592 \log a_{F^-} = L + 0.0592 p[F]$$



Elektroda osetljiva od zasićenog rastvora do 0.02 ppm  $F^-$ , ispod se ne može zanemariti proizvod rasvorljivosti  $LaF_3$  membrane.

Komercijalna fluoridna elektroda je “najidealnija” od svih jon selektivnih elektroda.

Upotrebljava se u opsegu od pH 4 do pH 8, van tog intervala se javljaju interferencije sa  $\text{OH}^-$  i  $\text{H}^+$  jonima.

Osim pomenutih interferencija sa  $\text{OH}^-$  i  $\text{H}^+$  drugih interferencija nema

Sama  $\text{F}^-$  elektroda košta oko 500 evra.





#### ISE: Ammonia

An Ion Selective Electrode sensor specifically designed to measure Ammonia from 0.01 ppm to 17,000 ppm  $\text{NH}_3$  ( $5 \times 10^{-7}$  M to 1M) concentrations. Applications include, but not limited to: High Purity Power Station Water, Fish Tanks, Sea Water, Waste Water, Plating Baths, Biological Samples.



#### ISE: Ammonium

An Ion Selective Electrode sensor specifically designed to measure 0.1 ppm to Saturated ( $5 \times 10^{-6}$  M to Saturated) concentrations of  $\text{NH}_4$ . Applications include, but not limited to: Boiler Feed Water, Natural Waters, Fertilizers.



#### ISE: Bromide

A Bromide Ion Selective Electrode sensor specifically designed to measure 0.4 ppm to Saturated ( $5 \times 10^{-6}$  M to Saturated) concentrations of Bromide. Applications include, but not limited to: Water, Wine, Soil and Plant Tissue, Blood Electrolytes/Clinical Analysis.



#### ISE: Cadmium

A Cadmium Ion Selective Electrode sensor specifically designed to measure 0.01 ppm to 11,200 ppm ( $10^{-7}$  M to  $10^{-1}$  M) concentrations of  $\text{Cd}^{+2}$ . Applications include, but not limited to: Plating Baths.



#### ISE: Calcium

A Calcium Ion Selective Electrode sensor specifically designed to measure 0.5 ppm to Saturated ( $5 \times 10^{-6}$  M to Saturated) concentrations of  $\text{Ca}^{+2}$ . Applications include, but not limited to: Water Softening Systems, Drinking and Mineral Waters, Blood Electrolytes/Clinical Analysis.



#### ISE: Carbon Dioxide

A Carbon Dioxide Ion Selective Electrode sensor specifically designed to measure 4.4 ppm to 440 ppm ( $10^{-4}$  M to  $10^{-2}$  M) concentrations of  $\text{CO}_2$ . Applications include, but not limited to: Soft Drinks, Wine, Fermentation.



#### ISE: Chloride

A Chloride Ion Selective Electrode sensor specifically designed to measure 1.8 ppm to Saturated ( $5 \times 10^{-6}$  M to Saturated) concentrations of  $\text{Cl}^-$ . Applications include, but not limited to: River and Tap Water, Plant Tissue, Soils, Boiler Feed Water, Blood Electrolytes/Clinical Analysis, Sweat, Urine, Cement, Plating Baths, Food Samples.



#### ISE: Copper

A Copper (Cupric) Ion Selective Electrode sensor specifically designed to measure 0.0006 ppm to 6350 ppm ( $1 \times 10^{-8}$  M to  $1 \times 10^{-1}$  M) concentrations of  $\text{Cu}^{+2}$ . Applications include, but not limited to: Plating Baths, Water.



#### ISE: Cyanide

A Cyanide Ion Selective Electrode sensor specifically designed to measure 0.13 ppm to 260 ppm ( $5 \times 10^{-6}$  M to  $1 \times 10^{-2}$  M) concentrations of  $\text{CN}^-$ . Applications include, but not limited to: Plating Baths, Waste Water, Plant Tissue.



#### ISE: Fluoride

A Fluoride Ion Selective Electrode sensor specifically designed to measure .02 ppm to saturated ( $1 \times 10^{-6}$  M to saturated) concentrations of  $\text{F}^-$ . Applications include, but not limited to: Drinking Water, Wastewater and Natural Waters, Air and Stack Gases, Acids, Sea Water, Minerals, Soil, Foods, Biological Fluids, Toothpaste.



#### ISE: Fluoroborate

A Fluoroborate Ion Selective Electrode sensor specifically designed to measure 0.5 (as B) ppm to 10,800 ppm ( $7 \times 10^{-6}$  M to 1M) concentrations of  $\text{BF}_4^-$ . Applications include, but not limited to: Plating Baths.



#### ISE: Iodide

An Iodide Ion Selective Electrode sensor specifically designed to measure 0.006 ppm to Saturated ( $5 \times 10^{-8}$  M to Saturated) concentrations of  $\text{I}^-$ . Applications include, but not limited to: Milk, Feeds and Plants, Pharmaceuticals.



#### ISE: Iodide

An Iodide Ion Selective Electrode sensor specifically designed to measure 0.006 ppm to Saturated ( $5 \times 10^{-8}$  M to Saturated) concentrations of I<sup>-</sup>.

Applications include, but not limited to: Milk, Feeds and Plants, Pharmaceuticals.

#### ISE: Lead



A Lead Ion Selective Electrode sensor specifically designed to measure 0.2 ppm to 20,700 ppm ( $1 \times 10^{-6}$  M to 0.1 M) concentrations of Pb<sup>2+</sup>.

Applications include, but not limited to: Plating Baths.

#### ISE: Nitrate



A Nitrate Ion Selective Electrode sensor specifically designed to measure 0.5 ppm to Saturated ( $7 \times 10^{-6}$  M to Saturated) concentrations of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Applications include, but not limited to: Surface Waters and Sewage Effluent, Drinking Waters and Soil Extracts, Fertilizers, Soils, Plant Tissue, Meat, Potatoes, Spinach, Beets, Baby Food.

#### ISE: Nitrogen Oxide



A Nitrogen Oxide Ion Selective Electrode sensor specifically designed to measure 0.2 ppm to 220 ppm ( $5 \times 10^{-6}$  M to  $5 \times 10^{-3}$  M) concentrations of NO<sub>x</sub>.

Applications include, but not limited to: Air, Stack Gases.

#### ISE: Perchlorate



A Perchlorate Ion Selective Electrode sensor specifically designed to measure 0.7 ppm to Saturated ( $7 \times 10^{-6}$  M to Saturated) concentrations of ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Applications include, but not limited to: Explosives, Solid Propellants.

#### ISE: Potassium



A Potassium Ion Selective Electrode sensor specifically designed to measure 0.04 ppm to Saturated ( $1 \times 10^{-6}$  M to Saturated) concentrations of K<sup>+</sup>.

Applications include, but not limited to: Waste Water, River and Tap Waters, Blood Electrolytes/Clinical Analysis, Saliva, Serum, Fertilizer, Soils, Wines.



#### ISE: Silver

A Silver Ion Selective Electrode sensor specifically designed to measure 0.01 ppm to 107,900 ppm ( $10^{-7}$  M to 1M) concentrations of Silver (Ag<sup>+</sup>).

Applications include, but not limited to: Plating Baths (Silver), Photographic Fixing Solution (Silver).

#### ISE: Sodium



A Sodium Ion Selective Electrode sensor specifically designed to measure 0.02 ppm to Saturated ( $10^{-6}$  M to 5M) concentrations of Sodium (Na<sup>+</sup>).

Applications include, but not limited to: Steam Condensates in Power Plants, Blood Electrolytes/Clinical Analysis, Serum, Foods, Wine, Sea Water.

#### ISE: PPB Sodium



A Sodium Ion Selective Electrode sensor specifically designed to measure 0.1 ppb to 10 ppm concentrations of Sodium (Na<sup>+</sup>). Application include, but not limited to: Power Plants, Boiler Feed Water.

#### ISE: Sulfide



A Sulfide Ion Selective Electrode sensor specifically designed to measure 0.003 ppm to 32,100 ppm ( $1 \times 10^{-7}$  M to 1M) concentrations of Sulfide (S<sup>2-</sup>). Applications include, but not limited to: Sewage effluent, Soils, Sediments.

#### ISE: Surfactant



A Surfactant Ion Selective Electrode sensor specifically designed to measure 1.0 ppm to 12,000 ppm ( $10^{-6}$  M to  $10^{-2}$  M) concentrations of surfactants. Applications include, but not limited to: Detergents, Dishwashing Liquids, Cleaning Supplies, Food Products.

#### ISE: Water Hardness



A Water Hardness Ion Selective Electrode sensor specifically designed to measure 0.5 ppm to Saturated ( $1 \times 10^{-6}$  M to Saturated) concentrations of Water Hardness (Calcium and Magnesium). Applications include, but not limited to: Water Softening Systems, Drinking and Mineral Waters, Sea Water.

| Analyte Ion                      | Concentration Range, M                                                                                     | Interferences                                                                                                                                                                                                                                           |
|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Br <sup>-</sup>                  | 10 <sup>0</sup> to 5 × 10 <sup>-6</sup>                                                                    | mr: 8 × 10 <sup>-5</sup> CN <sup>-</sup> ; 2 × 10 <sup>-4</sup> I <sup>-</sup> ; 2 NH <sub>3</sub> ; 400 Cl <sup>-</sup> ; 3 × 10 <sup>4</sup> OH <sup>-</sup> . mba: S <sup>2-</sup>                                                                   |
| Cd <sup>2+</sup>                 | 10 <sup>-1</sup> to 10 <sup>-7</sup>                                                                       | Fe <sup>2+</sup> + Pb <sup>2+</sup> may interfere. mba: Hg <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup>                                                                                                                                           |
| Cl <sup>-</sup>                  | 10 <sup>0</sup> to 5 × 10 <sup>-5</sup>                                                                    | mr: 2 × 10 <sup>-7</sup> CN <sup>-</sup> ; 5 × 10 <sup>-7</sup> I <sup>-</sup> ; 3 × 10 <sup>-3</sup> Br <sup>-</sup> ; 10 <sup>-2</sup> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ; 0.12 NH <sub>3</sub> ; 80 OH <sup>-</sup> . mba: S <sup>2-</sup> |
| Cu <sup>2+</sup>                 | 10 <sup>-1</sup> to 10 <sup>-8</sup>                                                                       | high levels Fe <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> . mba: Hg <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Cu <sup>+</sup>                                                                                                         |
| CN <sup>-</sup>                  | 10 <sup>-2</sup> to 10 <sup>-6</sup>                                                                       | mr: 10 <sup>-1</sup> I <sup>-</sup> ; 5 × 10 <sup>3</sup> Br <sup>-</sup> ; 10 <sup>6</sup> Cl <sup>-</sup> . mba: S <sup>2-</sup>                                                                                                                      |
| F <sup>-</sup>                   | sat'd to 10 <sup>-6</sup>                                                                                  | 0.1 M OH <sup>-</sup> gives <10% interference when [F <sup>-</sup> ] = 10 <sup>-3</sup> M                                                                                                                                                               |
| I <sup>-</sup>                   | 10 <sup>0</sup> to 5 × 10 <sup>-8</sup>                                                                    | mr: 0.4 CN <sup>-</sup> ; 5 × 10 <sup>3</sup> Br <sup>-</sup> ; 10 <sup>5</sup> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ; 10 <sup>6</sup> Cl <sup>-</sup>                                                                                           |
| Pb <sup>2+</sup>                 | 10 <sup>-1</sup> to 10 <sup>-6</sup>                                                                       | mba: Hg <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup>                                                                                                                                                                                              |
| Ag <sup>+</sup> /S <sup>2-</sup> | 10 <sup>0</sup> to 10 <sup>-7</sup> Ag <sup>+</sup><br>10 <sup>0</sup> to 10 <sup>-7</sup> S <sup>2-</sup> | Hg <sup>2+</sup> must be less than 10 <sup>-7</sup> M                                                                                                                                                                                                   |
| SCN <sup>-</sup>                 | 10 <sup>0</sup> to 5 × 10 <sup>-6</sup>                                                                    | mr: 10 <sup>-6</sup> I <sup>-</sup> ; 3 × 10 <sup>-3</sup> Br <sup>-</sup> ; 7 × 10 <sup>-3</sup> CN <sup>-</sup> ; 0.13 S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ; 20 Cl <sup>-</sup> ; 100 OH <sup>-</sup> . mba: S <sup>2-</sup>                  |

Cene istog reda kao i za F<sup>-</sup>.

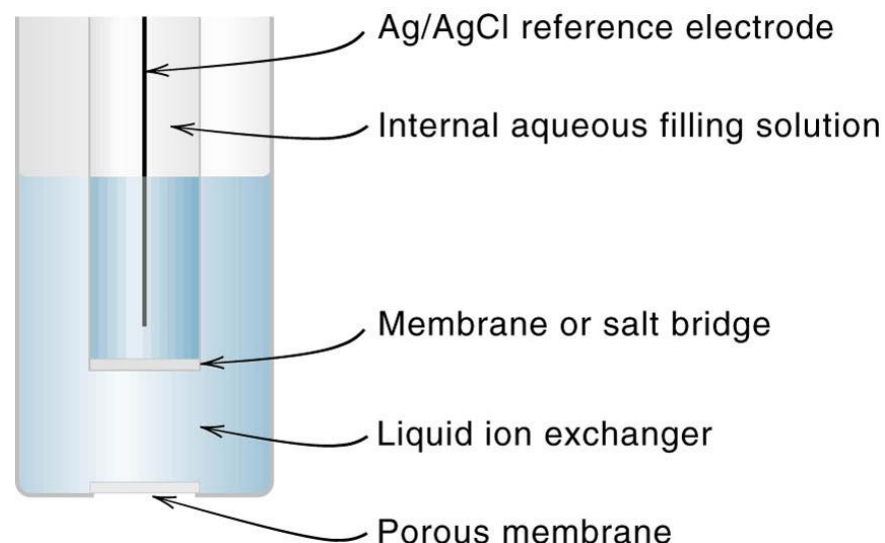
## Elektrode sa tečnom membranom

Formira potencijal na granicama sa vodom nemešljivom tečnosti koja razdvaja dva vodena rastvora: unutrašnji i radni. Nemešljiva tečnost je “formirana” polupropustna membrana ili je infiltrirana u inertan porozni nosač.

Supstanca koja čini tečnu membranu je najčešće anjonski ili katjonski izmenjivač a anjon ili katjon koji se određuje nalazi se i u unutrašnjem rastvoru i “povezan” je sa potencijalom unutrašnje elektrode kroz neku svoju nerastvornu so.

Membrane jon-selektivnih elektroda sa tečnom membranom napravljene su od čvrstog poroznog organskog polimera (PVC), sinterovanog stakla ili nekog drugog inertnog poroznog materijala.

Membrana je natopljena inertnim rastvaračem u kome je rastvoreno hidrofbno organsko jedinjenje koje se koristi kao nosač jona .



# Elektrode sa tečnom membranom

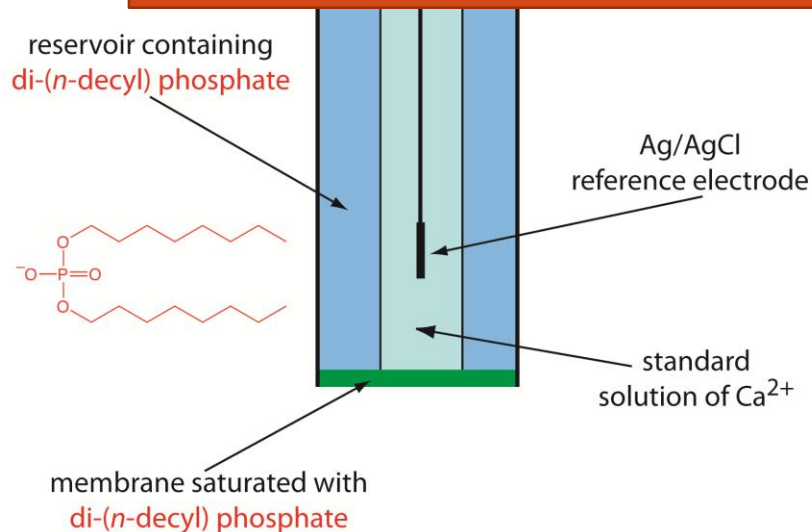
Kod ovih elektroda je rastvorljivost soli odgovarajućih jona manja u vodi nego u organskom rastvaraču.

K-selektivna elektroda ovog tipa sadrži valinomicin rastvoren u difenil-etru, vrlo je selektivna na alkalne jone i ima granicu detekcije  $10^{-5}$ .

Loša selektivnost, upotrebljavaju se u poznatim osnovama (vode, telesne tečnosti...).

## Primena

- Fosfati
- Tiocijanati
- Karbonati
- Polivalentne katjonske vrste
- Polivalentne anjonske vrste
- Detekcija najčešće korišćenih droga
- Detekcija farmaceutskih aktivnih jedinjenja (efedrin, kofein, kodein, nikotin, salicilna kiselina, ...)

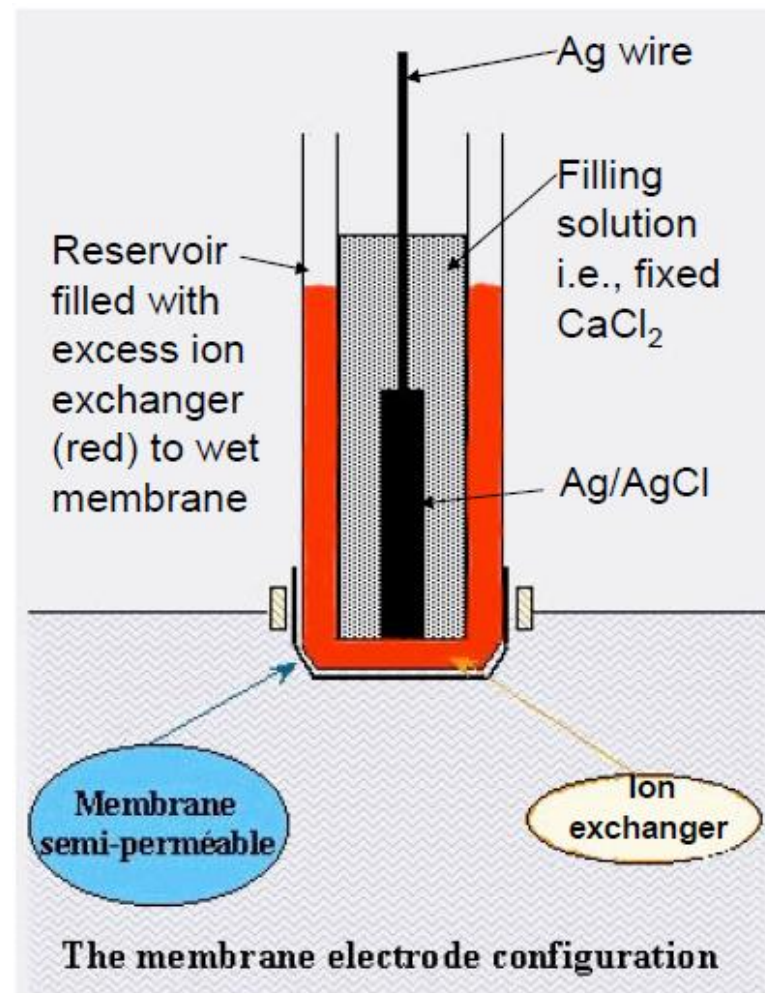


Zavisno od koncentracija u unutrašnjem i analiziranom rastvoru doći će do različitog stepena izmene i uspostavlja se potencijal.

Unutrašnji rastvor je zasićeni rastvor jona koji se određuje.

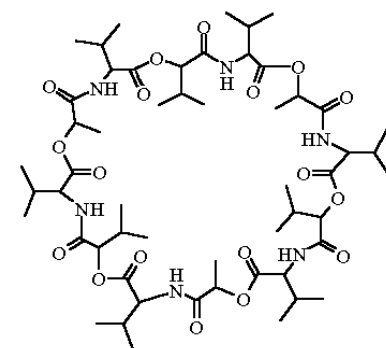
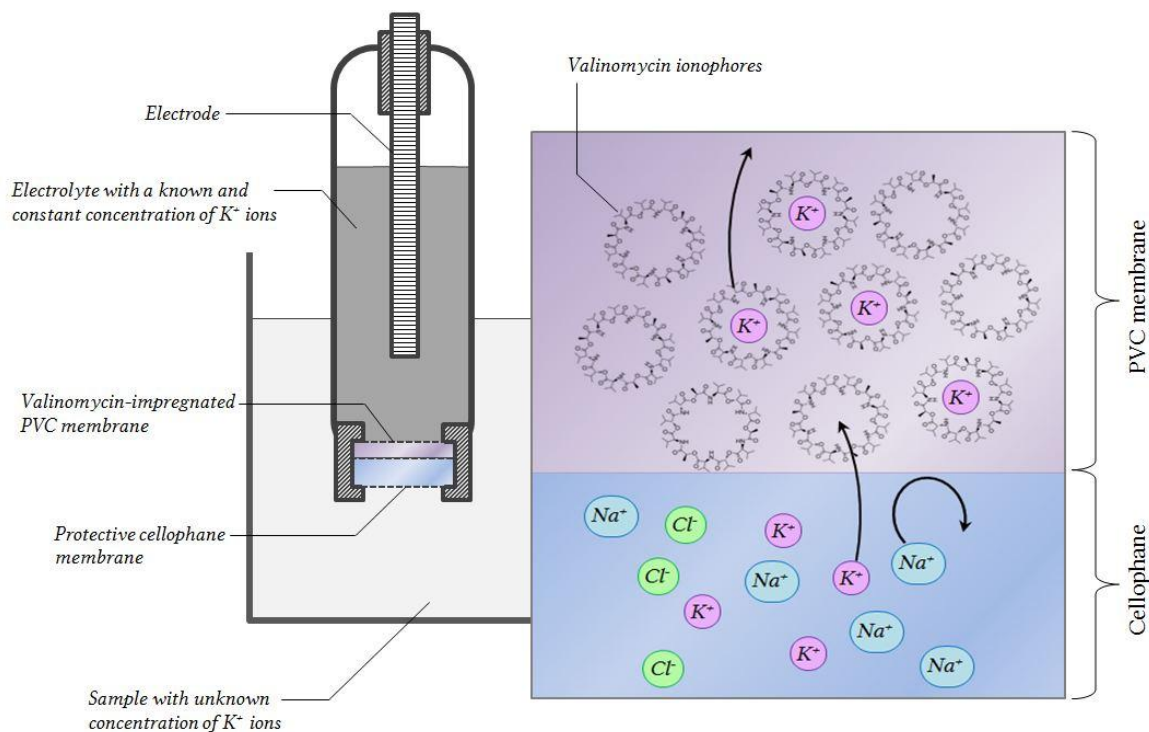
Hidrofilni kompleks npr. EDTA se dodaje unutrašnjem rastvoru da se poboljša granica detekcije

Unutrašnja žica je Ag/AgCl.



# Kalijumova jon-selektivna elektroda

Elektroda sa hidrofobnom tečnom membranom u koju je ugrađen antibiotik valinomycin ( $C_{54}H_{90}N_6O_{18}$ ) rastvoren u organskom rastvaraču. Valinomycin gradi stabilan kompleks sa hidratizanim  $K^+$  jonima. Značajno je korišćenje ove elektrode za analizu bioloških materijala.



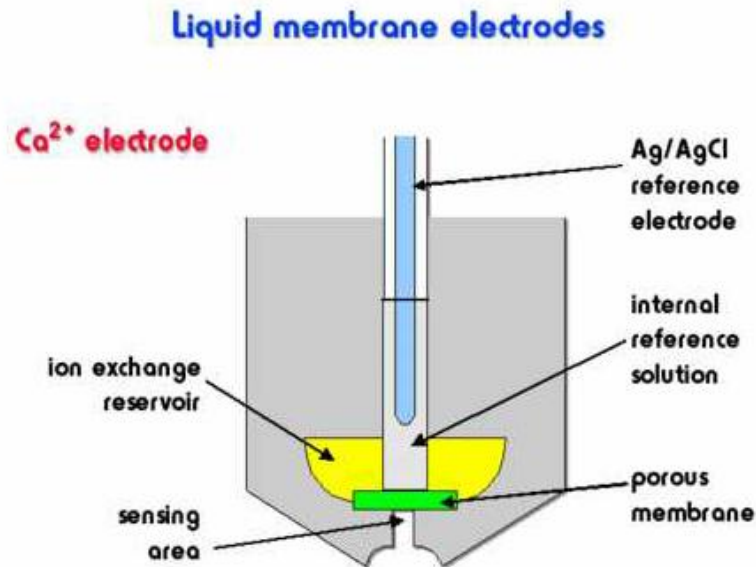
valinomycin

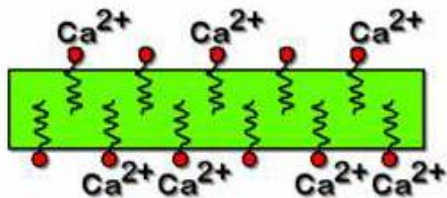
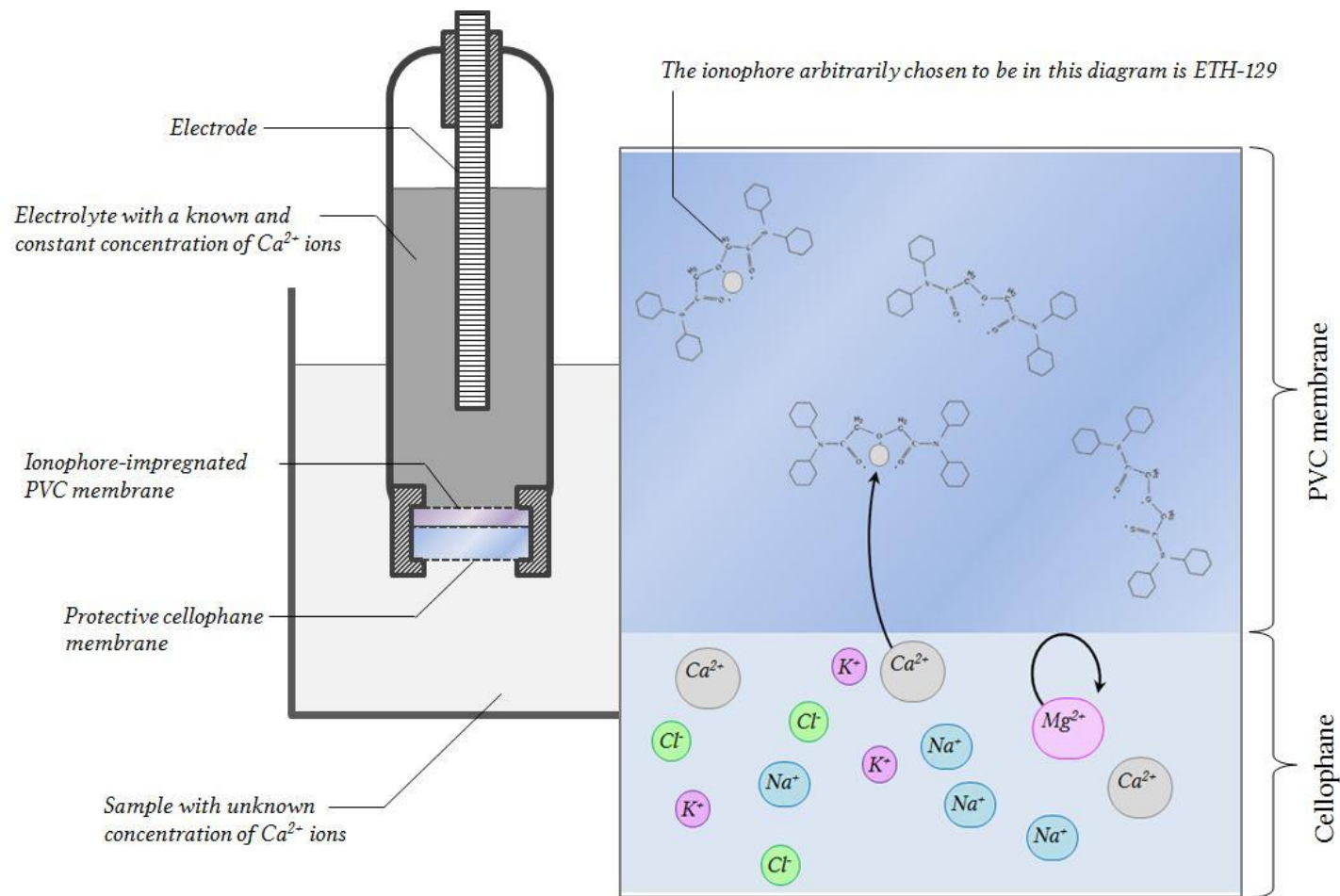
# Elektroda za određivanje $\text{Ca}^{2+}$

Sastoji se iz tečne membrane koja selektivno veže jone kalcijuma iz unutrašnjeg rastvora stalne koncentracije i srebrne elektrode presvučne srebrohloridom (unutrašnja referentna elektroda).

Aktivni sastojak membrane je jonski izmenjivač na bazi kalcijum - di alkil fosfata koji je nerastvoran u vodi.

Pod dejstvom gravitacije jonski izmenjivač rastvoren u organskom rastvaraču ulazi u pore hidrofobne porozne pločice. Pločica služi kao membrana koja odvaja unutrašnji rastvor od analiziranog rastvora.



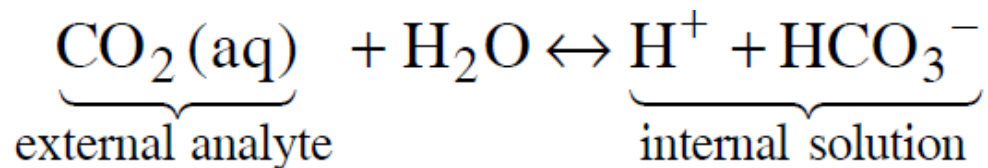
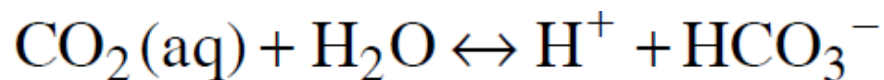
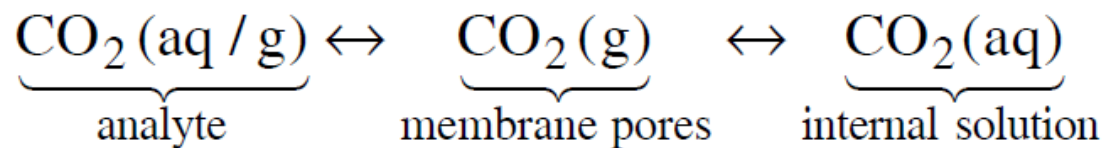


Kod novijeg tipa Ca elektroda jonski izmenjivač se fiksira u čvrstom polivinilnom gelu.

| Analyte Ion                                             | Concentration Range, M          | Interferences                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|---------------------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{Ca}^{2+}$                                        | $10^0$ to $5 \times 10^{-7}$    | $10^{-5} \text{Pb}^{2+}$ ; $4 \times 10^{-3} \text{Hg}^{2+}$ , $\text{H}^+$ , $6 \times 10^{-3} \text{Sr}^{2+}$ ; $2 \times 10^{-2} \text{Fe}^{2+}$ ; $4 \times 10^{-2} \text{Cu}^{2+}$ ; $5 \times 10^{-2} \text{Ni}^{2+}$ ; $0.2 \text{NH}_3$ ; $0.2 \text{Na}^+$ ; $0.3 \text{Tris}^+$ ; $0.3 \text{Li}^+$ ; $0.4 \text{K}^+$ ; $0.7 \text{Ba}^{2+}$ ; $1.0 \text{Zn}^{2+}$ ; $1.0 \text{Mg}^{2+}$                                                     |
| $\text{BF}_4^-$                                         | $10^0$ to $7 \times 10^{-6}$    | $5 \times 10^{-7} \text{ClO}_4^-$ ; $5 \times 10^{-6} \text{I}^-$ ; $5 \times 10^{-5} \text{ClO}_3^-$ ; $5 \times 10^{-4} \text{CN}^-$ ; $10^{-3} \text{Br}^-$ ; $10^{-3} \text{NO}_2^-$ ; $5 \times 10^{-3} \text{NO}_3^-$ ; $3 \times 10^{-3} \text{HCO}_3^-$ ; $5 \times 10^{-2} \text{Cl}^-$ ; $8 \times 10^{-2} \text{H}_2\text{PO}_4^-$ , $\text{HPO}_4^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ ; $0.2 \text{OAc}^-$ ; $0.6 \text{F}^-$ ; $1.0 \text{SO}_4^{2-}$ |
| $\text{NO}_3^-$                                         | $10^0$ to $7 \times 10^{-6}$    | $10^{-7} \text{ClO}_4^-$ ; $5 \times 10^{-6} \text{I}^-$ ; $5 \times 10^{-5} \text{ClO}_3^-$ ; $10^{-4} \text{CN}^-$ ; $7 \times 10^{-4} \text{Br}^-$ ; $10^{-3} \text{HS}^-$ ; $10^{-2} \text{HCO}_3^-$ ; $2 \times 10^{-2} \text{CO}_3^{2-}$ ; $3 \times 10^{-2} \text{Cl}^-$ ; $5 \times 10^{-2} \text{H}_2\text{PO}_4^-$ , $\text{HPO}_4^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ ; $0.2 \text{OAc}^-$ ; $0.6 \text{F}^-$ ; $1.0 \text{SO}_4^{2-}$                  |
| $\text{ClO}_4^-$                                        | $10^0$ to $7 \times 10^{-6}$    | $2 \times 10^{-3} \text{I}^-$ ; $2 \times 10^{-2} \text{ClO}_3^-$ ; $4 \times 10^{-2} \text{CN}^-$ , $\text{Br}^-$ ; $5 \times 10^{-2} \text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ ; $2 \text{HCO}_3^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , $\text{HPO}_4^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{OAc}^-$ , $\text{F}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$                                                                                             |
| $\text{K}^+$                                            | $10^0$ to $10^{-6}$             | $3 \times 10^{-4} \text{Cs}^+$ ; $6 \times 10^{-3} \text{NH}_4^+$ , $\text{Tl}^+$ ; $10^{-2} \text{H}^+$ ; $1.0 \text{Ag}^+$ , $\text{Tris}^+$ ; $2.0 \text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Water Hardness<br>( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ) | $10^{-3}$ to $6 \times 10^{-6}$ | $3 \times 10^{-5} \text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ ; $10^{-4} \text{Ni}^{2+}$ ; $4 \times 10^{-4} \text{Sr}^{2+}$ ; $6 \times 10^{-5} \text{Fe}^{2+}$ ; $6 \times 10^{-4} \text{Ba}^{2+}$ ; $3 \times 10^{-2} \text{Na}^+$ ; $0.1 \text{K}^+$                                                                                                                                                                                                           |

## Gasni elektrohemijski senzori

Selektivne elektrode za gasove su u stvari gasni elektrohemijski senzori. Najvažniji odnosno karakteristični deo ovog uređaja je gasno propusna membrana koja ne propušta unutrašnji rastvor. Neposredno iznad membrane je ravna staklena membrana pH elektrode tako da se unutrašnji rastvor između membrane i staklene membrane nalazi u tankom sloju.



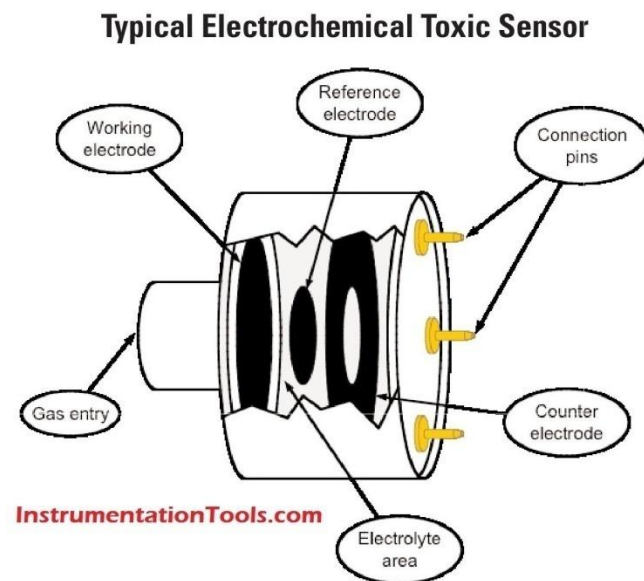
jednačine gore opisuju kako prodiranje  $\text{CO}_2$  menja pH u unutrašnjem rastvoru

# Elektrohemijski gasni senzori

Elektrohemijski gasni senzor radi tako što reaguje sa željenim gasom i proizvodi električni signal proporcionalan koncentraciji gasa.

Osnovni delovi:

- ✓ Gas-propustljiva membrana (najčešće teflon)
  - određuje količinu gasa koja dolazi na elektrodu
  - sprečava curenje elektrolita
- ✓ Elektrode: radna i referentna (i kontra)  
Radna elektroda najčešće od platine ili zlata
- ✓ Elektrolit (najčešće jaka neorganska kiselina)
- ✓ Filter (npr. aktivni ugalj) – filtrira neželjene gasove.



U tabeli dole vidimo da pomoću istog senzora možemo meriti sve gasove koji menjaju pH rastvora pri rastvaranju, selektivnost se postiže pomoću membrane

Membrane mogu biti mikroporozne ili na bazi hidrofobnih supstanci koje rastvaraju gasove, u tom slučaju selektivnost je bolja.

Umesto staklene u nekim slučajevima možemo koristiti i neke druge JSE, npr. za gasoviti HF F<sup>-</sup> JSE

**Table 11.4** Characteristics of Gas-Sensing Membrane Electrodes

| Analyte          | Reaction in Inner Solution                                                                                    | Inner Solution                                    | Ion-Selective Electrode              |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------|
| CO <sub>2</sub>  | $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$                  | 0.01 M NaHCO <sub>3</sub> , 0.01 M NaCl           | glass pH electrode                   |
| HCN              | $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}_3\text{O}^+$                       | 0.01 M KAg(CN) <sub>2</sub>                       | Ag <sub>2</sub> S membrane electrode |
| HF               | $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+$                         | 1 M H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>                 | F <sup>-</sup> electrode             |
| H <sub>2</sub> S | $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}_3\text{O}^+$               | pH 5 citrate buffer                               | Ag <sub>2</sub> S membrane electrode |
| NH <sub>3</sub>  | $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$                             | 0.01 M NH <sub>4</sub> Cl, 0.1 M KNO <sub>3</sub> | glass pH electrode                   |
| NO <sub>2</sub>  | $2\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^- + 2\text{H}_3\text{O}^+$ | 0.02 M NaNO <sub>2</sub> , 0.1 M KNO <sub>3</sub> | glass pH electrode                   |
| SO <sub>2</sub>  | $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$                  | 0.001 M NaHSO <sub>3</sub> , pH 5                 | glass pH electrode                   |

Source: Data compiled from Cammann, K. *Working with Ion-Selective Electrodes*. Springer-Verlag: Berlin, 1977.

## Specifikacije tipičnog elektrohemijskog senzora za toksične gasove

|                                      |                                                        |
|--------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Tip senzora                          | dvo ili troelektrodni, najčešće troelektrodni          |
| Opseg merenja                        | 2 – 10 puta više od dozvoljene granice                 |
| Radni vek                            | 12 do 24 meseca, u zavisnosti od proizvođača i senzora |
| Temperaturski opseg                  | -40°C do +45°C                                         |
| Relativna vlažnost                   | 15 – 95%                                               |
| Vreme odgovora                       | < 50 s                                                 |
| Odstupanje od kalibrisanih vrednosti | opada 2% mesečno                                       |

Namena elektrohemijskog gasnog senzora određuje njegove karakteristike kao što su:

- ✓ Veličina
- ✓ Geometrija
- ✓ Izbor materijala za membranu, elektrode, elektrolita i filtera

Kranji dizajn elektrohemijskog gasnog senzora je rezultat kompromisa između različitih parametara senzora kao što su:

- ✓ Tačnost
- ✓ Vreme odgovora
- ✓ Osetljivost
- ✓ Selektivnost
- ✓ Vreme trajanja (radni vek)



Za detekciju gasova CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S

## **CO<sub>2</sub> Sensori**

- Sastoji se od pH elektrode obložene CO<sub>2</sub> selektivnom membranom (silikon)
- Elektrolit između elektrode i membrane je NaHCO<sub>3</sub>-NaCl rastvor
- pH unutrašnjeg rastvora je manji kada CO<sub>2</sub> difunduje kroz membranu
- Unutrašnja staklena elektroda je osetljiva na promenu pH
- Promena potencijala omogućava da se odredi koncentracija CO<sub>2</sub> u uzorku

## **NH<sub>3</sub> Sensori**

- Sastoji se od pH elektrode obložene NH<sub>3</sub> selektivnom membranom (teflon ili polietilen)
- Elektrolit između elektrode i membrane je NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-KCl rastvor
- NH<sub>3</sub> prolazi kroz membranu i menja pH
- Unutrašnja staklena elektroda je osetljiva na promenu pH
- Povećanje pH je proporcionalno količini NH<sub>3</sub> u uzorku

# Biosenzori

Biosenzor se može definisati kao uređaj koji ima ugrađenu biološki aktivnu komponentu u bliskom kontaktu sa fizičko-hemijskim pretvaračem i procesorom elektronskog signala

Pretvarača - pretvara uočenu promenu (fizičku ili hemijsku) u mereni signal

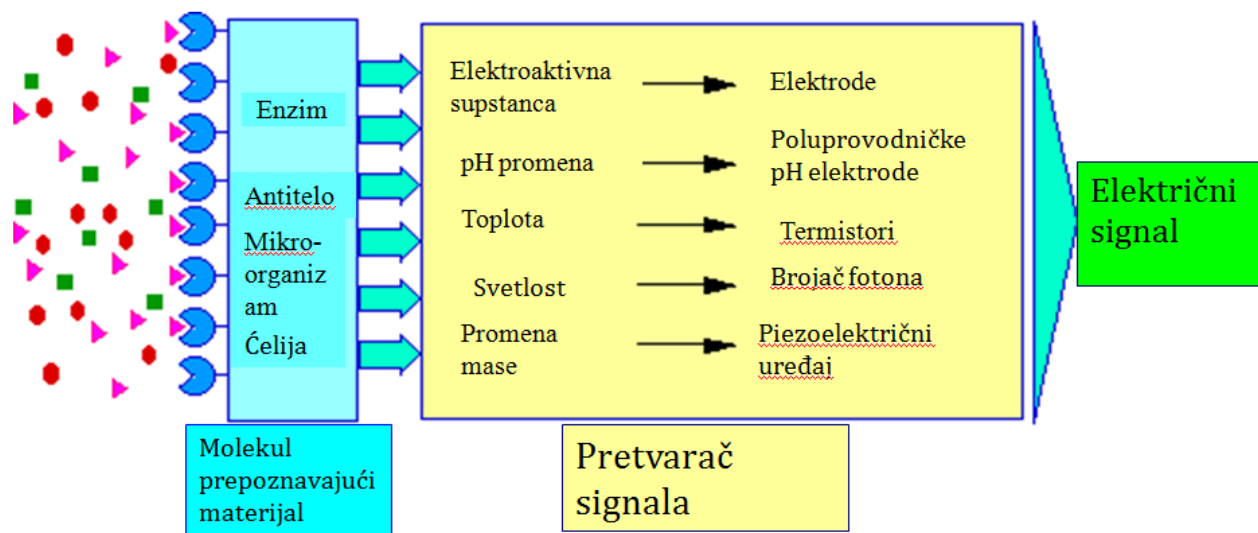
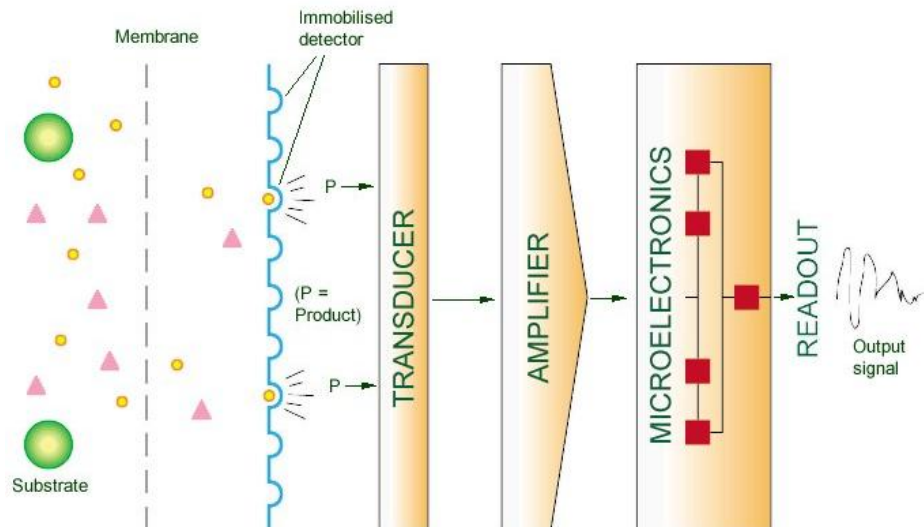
Prepoznavajući agens – omogućava merenje samo one vrste koja nam je od interesa a koja se nalazi u smeši sa drugim vrstama

## BIOKOMPONENTE

Enzimi  
Antitela  
Membrane  
Organele  
Ćelije  
Tkiva  
Receptori

## PRETVARAČI

Elektrohemijski  
Optički  
Piezo-električni  
Kalorimetrijski  
Akustični



Princip biosenzora

Enzimi su najčešće korišćene biološke komponente

Mogu biti korišćeni u čistom obliku ili prisutni u mikroorganizmima ili biljnom materijalu bez prethodnog izolovanja

Aktivnost mnogih enzima uključuje oksidaciju i redukciju koje mogu biti detektovane elektrohemijski

Prednosti enzima:

1. lako se vežu za odgovarajući supstrat
2. visoko su selektivni
3. imaju katalitičku aktivnost
4. brzo se aktiviraju

Mane enzima:

1. skupi su
2. često gube aktivnost dok se imobilizuju na pretvaraču
3. gube aktivnost posle relativno kratkog vremenskog perioda

## **Antitela**

Vezuju se specifično za odgovarajući antigen

Prednosti:

- ✓ veoma su selektivni
- ✓ ultra osetljivi
- ✓ veoma se snažno vezuju

Jedina mana im je što *nemaju katalitički efekat*

## **Nukleinske kiseline**

- ✓ slične antitelima
- ✓ koriste se za detekciju genetskih bolesti, kancera i virusnih infekcija
- ✓ *DNK* istraživanja često uključuju dodatak označene *DNK* u sistem dodatkom nekog radioaktivnog elementa ili elektrofore

## Potenciometrijski biosenzori

Kod potenciometrijskih senzora izmereni potencijal na selektivnoj membrani ili elektrodnoj površini, koja je u kontaktu sa rastvorom, povezan je sa koncentracijom analita

Potencijal se meri pri nultoj struji i prema referentnoj elektrodi (relativni)

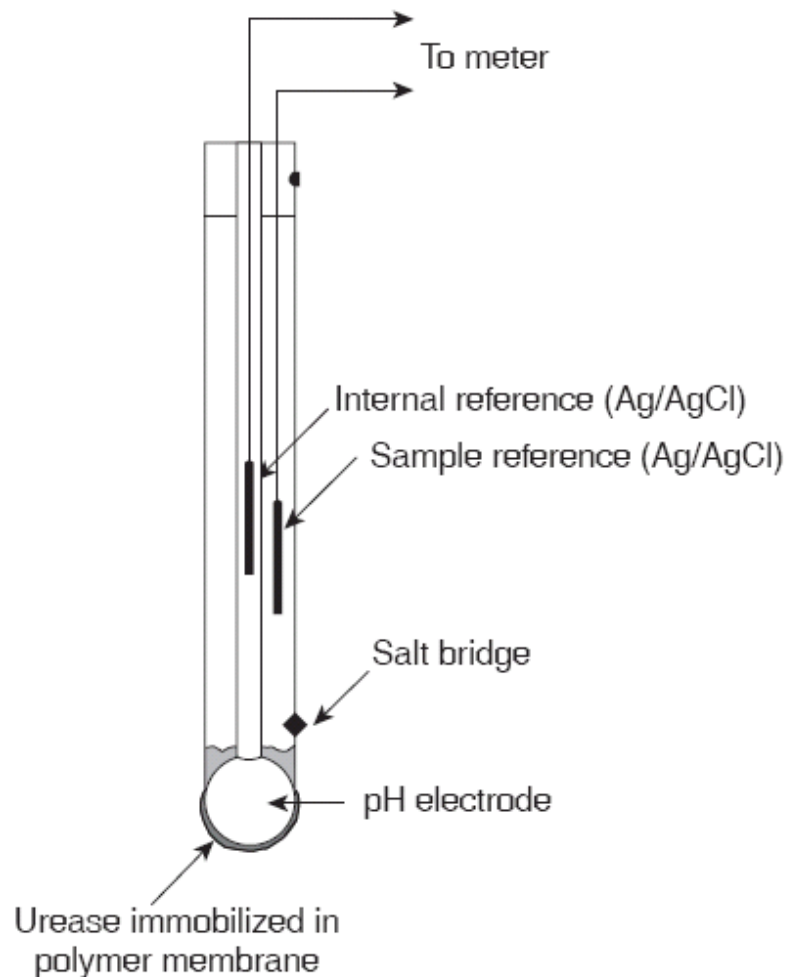
pH elektroda je osnovni potencionetrijski pretvarač u biosenzorima.

Enzim može biti imobilizovan na  $pH$  elektrodi korišćenjem želatina i glutaraldehida

ISE koje se koriste u kombinaciji sa imobilizovanim enzimoma mogu da služe kao osnova elektroda koje su selektivne za specifične enzimske supstrate

Od njih su dva glavna: za ureu i za kreatinin.

Ove potencijometrijske enzimske elektrode se prave ubacivanjem enzima ureaze i kreatinaze na površinu katjon osetljive ( $NH_4^+$ ) ISE



## Glukoza

glukoza + O<sub>2</sub> → glukonska kiselina + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>    enzim: glukooksidaza

*dolazi do promene pH zbog nastanka glukonske kiseline*

merenjem promene potencijala (pH) možemo odrediti koncentraciju glukonske kiseline (a samim tim i glukoze)

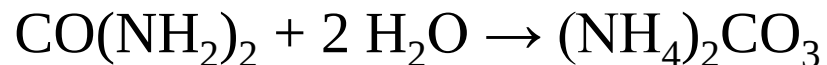
## Penicilin

Penicilin  $\xrightarrow{\text{pencilinaza}}$  Penicilinska Kiselina



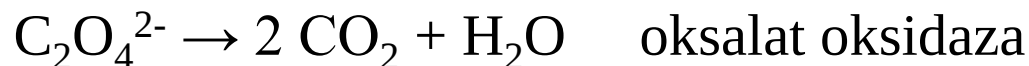
U kontaktu sa pH elektrodom.

## Urea



Koncentraciju uree možemo određivati primenom katjonske amonijum selektivne elektrode ili se može napraviti alkalni rastvor i određivati slobodni amonijak koristeći amonijum selektivnu gasnu elektrodu

## Oksalati



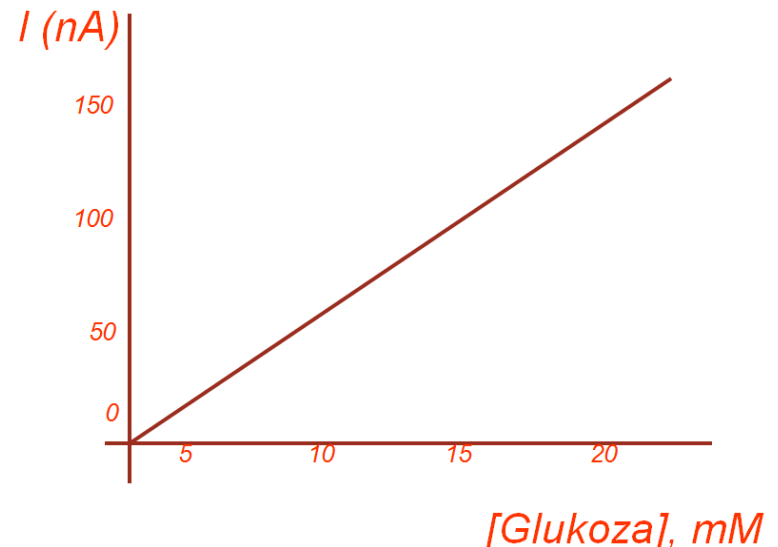
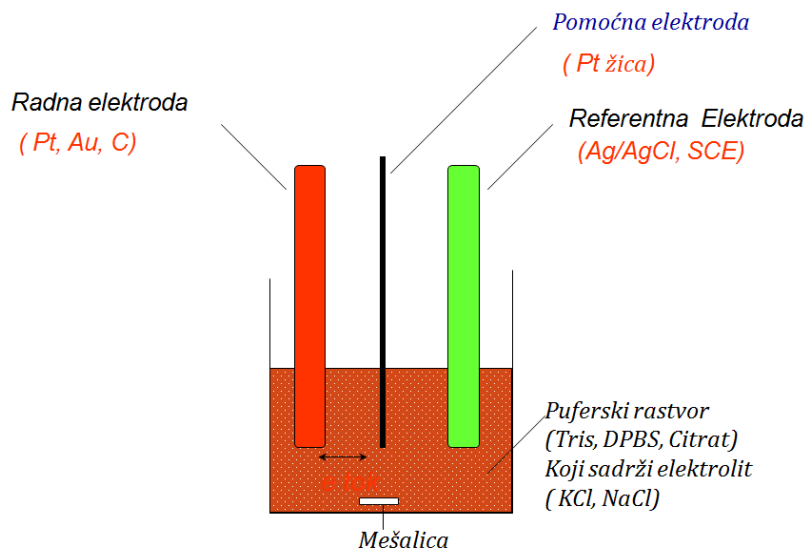
Određivanje oksalata u urinu je značajno prilikom dijagnostike nekih bolesti. Potenciometrijski pretvarač kod biosenzora koji se koristi za određivanje koncentracije  $\text{CO}_2$  (odnosno oksalata u mokraći) je  $\text{CO}_2$  gasna elektroda

# Amperometrijski biosenzori

Kod amperometrijskih biosenzora elektrodni potencijal se drži na konstantnoj vrednosti dovoljnoj za oksidaciju ili redukciju vrste od interesa (ili supstance elektrohemijski vezane za nju)

Jačina struje koja protiče je proporcionalna koncentraciji analita

$$I_d = nFAD_s C/d$$



## Primer



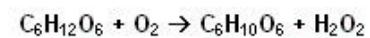
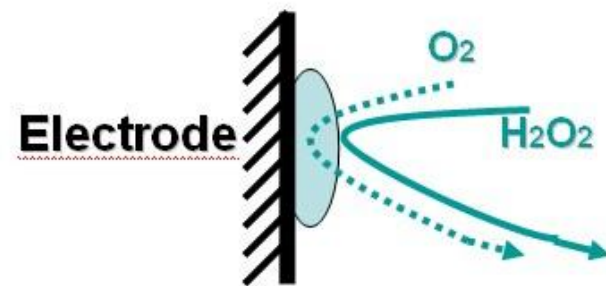
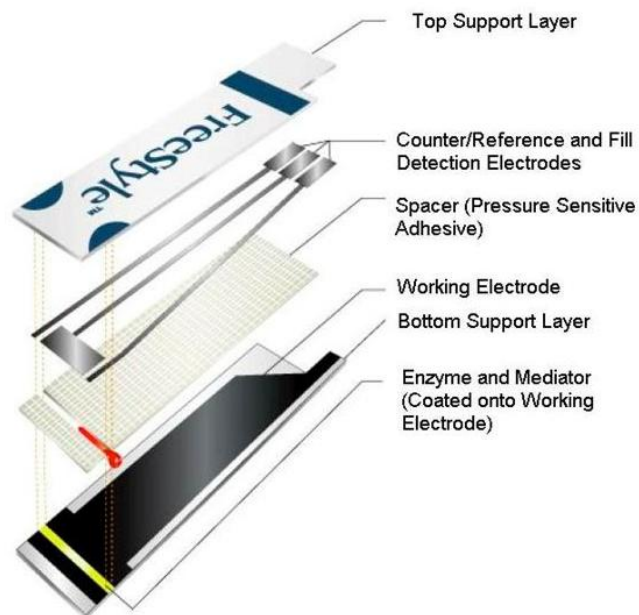
Proizvod,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , se oksidovuje na  $+650\text{mV}$  u odnosu na Ag/AgCl referentnu electrodu.

Zbog toga se primenjuje potencijal od  $+650\text{mV}$  i meri oksidacija  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Struja je direktno proporcionalna koncentraciji glukoze.

Amperometrijske enzimске elektrode koje se baziraju na oksidazama u kombinaciji sa vodonik proksid indikatorskim elektrodama postale su najuobičajeniji biosenzori. Kod ovih reakcija prati se, potrošnja kiseonika ili proizvodnja vodonik peroksida

Enzim glukooksidaza (GOD) imobilisan je u poliakrilamidnom gelu na gas-propusnoj membrani koja pokriva elektrodu.



Glucose      Gluconic Acid

Fig 1. Electrodes reaction

