



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ
ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

Μελέτη και κατασκευή αισθητήρα διαλυμένου οξυγόνου

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αλέξανδρος Α. Πανταζής

Επιβλέπων : Ιωάννης Αβαριτσιώτης
Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Φεβρουάριος 2011

.....
Αλέξανδρος Α. Πανταζής
Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © Αλέξανδρος Α. Πανταζής, 2010.
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Αντικείμενο αυτής της εργασίας είναι η ανάπτυξη ενός αισθητήρα για τη μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου σε υδάτινα διαλύματα. Η κατασκευή του αισθητήρα, που έχει τη μορφή ηλεκτροχημικής κυψέλης, έγινε με απλά υλικά που υπάρχουν στο εμπόριο.

Το σύστημα που κατασκευάστηκε περιλαμβάνει εκτός από την κυψέλη, ένα κύκλωμα για την μετατροπή του ρεύματος της κυψέλης σε τάση, ένα σύστημα με μικροελεγκτή που λειτουργεί ως μετατροπέας A/D και διαχειρίζεται έναν αισθητήρα θερμοκρασίας (Arduino Duemilanove) καθώς και ένα πρόγραμμα γραφικής διεπαφής σε γλώσσα Java. Το σύστημα Arduino διασυνδέεται με υπολογιστή σε σειριακή θύρα USB και δίνει την τιμή της εξόδου του κυκλώματος και την τιμή της θερμοκρασίας στο πρόγραμμα, το οποίο παίρνει τις τιμές αυτές, τις επεξεργάζεται και παρουσιάζει τα αποτελέσματα στο χρήστη. Το πρόγραμμα χρησιμοποιεί ένα πίνακα με σημεία βαθμονόμησης σε συνδυασμό με διάφορες εξισώσεις που υπολογίζουν το διαλυμένο οξυγόνο, ως ποσοστό του κορεσμού, και με βάση αυτά αντιστοιχεί την τιμή εξόδου στην τιμή του μετρούμενου μεγέθους. Το πρόγραμμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί, με ορισμένες τροποποιήσεις, σε οποιαδήποτε εφαρμογή με αισθητήρες που περιλαμβάνει μετρήσεις.

Αισθητήρας διαλυμένου οξυγόνου, Arduino, Γαλβανική κυψέλη

Abstract

The scope of this thesis is the development of a sensor for measuring dissolved oxygen in aqueous mediums. The construction of the sensor, that works like an electrochemical cell, has been done with common materials easily found.

The system includes apart from the electrochemical cell, a circuit that works as a current to voltage converter, a system with an AVR microcontroller that works as an A/D converter and controls a temperature sensor (Arduino Duemilanove), and a portable graphical user interface application written on Java. The Arduino system is connected to a computer via the USB serial port, providing the output of the circuit and the temperature value to the program, that makes the necessary calculations and reports the results to the user. The program uses a calibration point array and the appropriate equations, that calculate the saturation percentage of the dissolved oxygen and maps the output value to the value of the dimension in question. The program, with few changes, can be used in any application with sensors that includes measurements.

Key Words

Dissolved oxygen sensor, Arduino, Galvanic cell

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Ιωάννη Αβαριτσιώτη για την εμπιστοσύνη του και την καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια εκπόνησης αυτής της εργασίας. Τον κ. Απόστολο Φαρρό για τη βοήθειά του σε όλα τα στάδια της εργασίας. Την κα. Γεωργιάδου, υπεύθυνη του εργαστηρίου του τμήματος χημικών μηχανικών για τη βοήθεια στην παρασκευή των διαλυμάτων. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κοινότητα του πολυτεχνείου για τις γνώσεις που μου παρείχε και να ευχηθώ να βελτιωθεί το πρόγραμμα της σχολής και οι διαδικασίες διδασκαλίας, για να αξιοποιηθούν καλύτερα οι δυνατότητες των φοιτητών και να είναι ως απόφοιτοι πιο ανταγωνιστικοί στην πολύ απαιτητική σύγχρονη αγορά.

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή	12
1.1 Το αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας.....	12
1.2 Οργάνωση του κειμένου.....	12
1.3 Οι αισθητήρες.....	13
1.3.1 Παράμετροι που χαρακτηρίζουν τη λειτουργία των αισθητήρων.....	13
1.3.2 Ένα σύστημα αισθητήρων	14
1.3.3 Εφαρμογές αισθητήρων διαλυμένου οξυγόνου.....	15
2. Θεωρία.....	16
2.1 Ηλεκτροχημεία.....	16
2.1.1 Μέθοδοι ανάλυσης.....	16
2.1.1.1 Ποτενσιομετρία.....	16
2.1.1.2 Βολταμετρία	16
2.1.2 Οξειδωση και αναγωγή.....	17
2.1.2.1 Ηλεκτραρνητικότητα.....	17
2.1.2.2 Ενεργότητα.....	18
2.1.2.3 Θερμοδυναμική ισορροπία.....	18
2.1.2.4 Οξειδωση και αναγωγή σε διαλύματα.....	19
2.2 Δημιουργία και περιγραφή της ηλεκτρικής διπολοστοιβάδας.....	20
2.3 Ηλεκτροδιακό δυναμικό και ηλεκτρεγερτική δύναμη.....	22
2.3.1 Ιδανικά πολούμενα και μη πολούμενα ηλεκτρόδια	23
2.3.2 Ηλεκτροχημικό δυναμικό.....	24
2.3.3 Σχέση ηλεκτρικού έργου και θερμοδυναμικών μεγεθών σε αντιστρεπτά ηλεκτροχημικά συστήματα.....	25
2.3.4 Θερμοδυναμική έκφραση δυναμικού ισορροπίας ηλεκτροχημικού συστήματος και εξίσωση Nernst.....	27
2.4 Η ηλεκτροχημική κυψέλη.....	30
2.5 Αντιστρεπτά και μη αντιστρεπτά στοιχεία.....	33
2.6 Πρότυπα ηλεκτροδιακά δυναμικά.....	34
2.6.1 Πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου	34
2.7 Είδη ηλεκτροδίων	37
2.8 Είδη γαλβανικών στοιχείων.....	39
2.9 Ηλεκτροδιακές σειρές	40
2.9.1 Nernst Series.....	40
2.9.2 Galvanic Series.....	41
2.10 Διαγράμματα Pourbaix και διάβρωση.....	42
2.11 Η εξίσωση Cottrell.....	45
2.11.1 Σύστημα με ανάδευση και επίπεδο διάχυσης Nernst	47
3. Τρόποι μέτρησης του διαλυμένου οξυγόνου.....	48
3.1 Αναδρομή.....	48
3.1.1 Ιστορική εξέλιξη.....	48
3.2 Ηλεκτροχημικές διατάξεις.....	49
3.2.1 Κυψέλη Clark.....	50
3.2.2 Διάταξη Mancy.....	51
3.2.3 Κυψέλη τύπου Mackereth.....	52
3.2.4 Διάταξη Borkowsky-Johnson.....	53
3.2.5 Κυψέλη Ross.....	53
3.2.5.1 Λειτουργία της κυψέλης Ross.....	54
3.2.6 Διατάξεις με χαμηλή εξάρτηση από τη ροή και σύντομο χρόνο απόκρισης.....	54
3.2.7 Μικροηλεκτρόδια οξυγόνου	55
3.2.7.1 Ο πίνακας μικροηλεκτροδίων.....	55
3.2.7.2 Το ρεύμα των μικροηλεκτροδίων	58
3.2.7.3 Το σύστημα τριών ηλεκτροδίων στις ηλεκτρολυτικές διατάξεις.....	58
3.2.7.3.1 Τα τρία ηλεκτρόδια.....	58
3.2.7.3.2 Χαρακτηριστικά ιδανικού ηλεκτροδίου αναφοράς.....	59

3.2.7.4 Βασικές συνδεσμολογίες και κυκλώματα μετρήσεων.....	59
3.2.7.4.1 Ο αναστρέφων ενισχυτής	60
3.2.7.4.2 Μετατροπείας ρεύματος σε τάση.....	60
3.2.7.4.3 Ο ποτενσιοστάτης.....	60
Η λειτουργία ενός ποτενσιοστάτη.....	61
3.3 Παρεμβολές ηλεκτροχημικών διατάξεων από διάφορα αέρια.....	63
3.4 Θεωρία και Μοντέλα λειτουργίας.....	64
3.4.1 Θεωρία λειτουργίας.....	64
3.4.2 Μοντέλο για τη διάχυση.....	64
3.5 Σχεδιασμός	68
3.5.1 Μέταλλα ηλεκτροδίων διαλυμένου οξυγόνου	69
3.5.2 Ηλεκτρολύτες.....	69
3.5.3 Μεμβράνες.....	71
3.5.4 Το παραμένον ρεύμα	71
3.5.5 Συγκριτικός πίνακας.....	73
3.6 Βαθμονόμηση.....	73
3.6.1 Το ποσοστό του κορεσμού.....	73
3.6.2 Υπολογισμός συγκέντρωσης κορεσμού σε δεδομένη πίεση, θερμοκρασία και αλμυρότητα.....	73
3.6.2.1 Μοντέλο Weiss	74
3.6.3 Βαθμονόμηση με βάση τη μερική πίεση.....	75
3.6.3.1 Οι νόμοι Henry και Dalton.....	75
3.6.3.2 Πίεση εξάτμισης του νερού.....	76
3.6.3.2.1 Μοντέλο “ITS90”.....	76
3.6.3.2.2 Εξίσωση μοντέλου Weiss.....	77
3.6.4 Βαθμονόμηση με βάση τη συγκέντρωση.....	77
3.7 Χρόνος απόκρισης.....	78
3.7.1 Το φαινόμενο της υστέρησης.....	79
3.8 Η επίδραση της θερμοκρασίας.....	80
3.8.1 Θερμοκρασιακή αντιστάθμιση.....	80
3.9 Η επίδραση του υγρού στάσιμου στρώματος νερού στο εξωτερικό της μεμβράνης.....	81
3.10 Χρήση και συντήρηση ηλεκτροχημικών αισθητήρων διαλυμένου οξυγόνου.....	82
3.11 Άλλες μέθοδοι μέτρησης διαλυμένου οξυγόνου	83
3.11.1 Οπτική μέθοδος.....	83
3.11.1.1 Βασικές έννοιες	83
3.11.1.1.1 Φθορισμός.....	83
3.11.1.1.2 Φάσματα.....	86
3.11.1.1.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την ένταση του φθορισμού.....	87
3.11.1.2 Η λειτουργία ενός οπτικού αισθητήρα	88
3.11.2 Η φασματοφωτομετρική μέθοδος	90
3.11.2.1 Μέθοδος Rhodazine-D	90
3.11.2.2 Μέθοδος Indigo Carmine.....	90
3.11.3 Μέθοδος Winkler	91
4. Ο αισθητήρας.....	93
4.1 Επιλογή μεθόδου και υλικών.....	93
4.2 Σχεδιασμός της διάταξης	95
4.2.1 Διαδικασία προετοιμασίας της διάταξης.....	95
4.3 Η συνάρτηση βαθμονόμησης.....	97
4.3.1 Βαθμονόμηση δύο σημείων.....	97
4.4 Χρήση και συντήρηση.....	98
4.5 Το κύκλωμα	99
4.5.1 Το κύκλωμα τροφοδοσίας.....	99
4.5.2 Το στάδιο μετατροπής ρεύματος σε τάση.....	99
4.5.2.1 Καθορισμός ηλεκτρικών χαρακτηριστικών του τελεστικού LM4250.....	100
4.5.2.1.1 Ρεύμα ηρεμίας.....	100
4.5.2.1.2 Offset nulling.....	100
4.5.3 Το βαθυπερατό φίλτρο.....	100

4.5.4 Το σύστημα του αισθητήρα θερμοκρασίας DS18B20.....	102
4.6 Κατασκευή της πλακέτας (PCB).....	102
4.7 Ο μικροελεγκτής - Arduino	104
4.7.1 Το πρόγραμμα Arduino.....	104
4.8 Το πρόγραμμα γραφικής διεπαφής.....	105
4.8.1 Χρήση του προγράμματος.....	105
5. Μετρήσεις.....	107
5.1 Η συμπεριφορά της διάταξης	107
5.1.1 Μέτρηση της τάσης της κυψέλης.....	107
5.1.2 Υπολογισμός σταθεράς διαπερατότητας της μεμβράνης.....	107
5.3 Επίδραση της ανάδευσης.....	109
5.4 Χρόνος απόκρισης	109
5.5 Σταθερότητα.....	111
5.5.1 Επίδραση του χρόνου συνεχούς λειτουργίας.....	111
5.5.2 Μετρήσεις στο ίδιο δείγμα.....	112
5.5.3 Απόκλιση από τη βαθμονομημένη κλίμακα συναρτήσε του χρόνου λειτουργίας.....	112
5.6 Το παραμένον ρεύμα.....	113
5.7 Ένα παράδειγμα βαθμονόμησης.....	115
6. Σφάλματα.....	116
6.1 Τυχαία σφάλματα.....	117
6.2 Συστηματικά σφάλματα.....	117
6.2.1 Σφάλματα που οφείλονται στον μικροελεγκτή.....	117
6.2.2 Σφάλματα που οφείλονται στις θερμοκρασιακές καμπύλες βαθμονόμησης.....	117
6.3 Συνυπολογίζοντας τα σφάλματα.....	118
7. Προτάσεις για βελτίωση.....	119
7.1 Βελτίωση σχεδιασμού της διάταξης.....	119
7.2 Βελτίωση του προγράμματος.....	120
8. Παράρτημα.....	121
8.1 Κώδικας.....	121
8.1.1 Κώδικας του προγράμματος γραφικής διεπαφής.....	121
8.1.2 Arduino.....	129
8.1.2.1 Χαρακτηριστικά.....	129
8.1.2.1.1 Τροφοδοσία.....	129
8.1.2.1.2 Είσοδοι και έξοδοι.....	129
8.1.2.1.3 Άλλοι ακροδέκτες	130
8.1.2.2 Διασύνδεση.....	130
8.1.2.2.1 Η βιβλιοθήκη επικοινωνίας.....	130
8.1.2.2.2 Η γλώσσα wiring.....	131
8.1.3 Κώδικας του προγράμματος Arduino.....	131
8.2 Το διαλυμένο οξυγόνο και η σημασία του.....	133
8.2.1 Το οξυγόνο.....	133
8.2.2 Το διαλυμένο οξυγόνο.....	133
8.2.2.1 Αντιδράσεις.....	134
8.2.2.2 Το διαλυμένο οξυγόνο στα υδάτινα συστήματα	136
8.3 Πίνακες.....	137
9. Αναφορές.....	139

1. Εισαγωγή

1.1 Το αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας

Το αντικείμενο αυτής της εργασίας είναι η μελέτη ενός αισθητήρα διαλυμένου οξυγόνου, εύκολα υλοποιήσιμου και αξιόπιστου. Η μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου είναι απαραίτητη σε διάφορους τομείς, όπως είναι η βιοχημική μηχανική, η μικροβιολογία και η περιβαλλοντική μηχανική. Στα πλαίσια της εργασίας κατασκευάστηκε μια διάταξη με απλά υλικά και χαμηλό κόστος, μελετήθηκε η συμπεριφορά του, μελετήθηκε και κατασκευάστηκε κύκλωμα ελέγχου της διάταξης που περιλαμβάνει πλακέτα με μικροελεγκτή και αναπτύχθηκε πρόγραμμα σε γλώσσα Java το οποίο διασυνδέει τον αισθητήρα με τον υπολογιστή, δέχεται και επεξεργάζεται δεδομένα και παρουσιάζει στο χρήστη τα αποτελέσματα των μετρήσεων.

Όσο αφορά την κατασκευή, μελετήθηκαν διάφορες διατάξεις. Λόγω τεχνικών περιορισμών και της ανάγκης για χαμηλό κόστος και ευκολία στην κατασκευή, επελέγη η κατασκευή μιας ηλεκτροχημικής κυψέλης με ηλεκτρόδια από άργυρο και ψευδάργυρο, υλικά που είναι εύκολο να βρεθούν και φθηνά.

Το πρόγραμμα που αναπτύχθηκε για τη διασύνδεση του αισθητήρα με τον υπολογιστή δεν περιορίζεται για χρήση μόνο με τη συγκεκριμένη διάταξη, αλλά μπορεί με κάποιες τροποποιήσεις πολύ εύκολα να χρησιμοποιηθεί με οποιοδήποτε αισθητήρα (σε συνδυασμό με τον χρησιμοποιούμενο αισθητήρα θερμοκρασίας) που διασυνδέεται με τη συγκεκριμένη πλακέτα μικροελεγκτή.

Όλα τα προγράμματα που χρησιμοποιήθηκαν για τους σκοπούς της παρούσας εργασίας είναι ανοιχτού ή ελεύθερου λογισμικού (OpenOffice, NetBeans, Eagle, Gimp).

1.2 Οργάνωση του κειμένου

Ο αισθητήρας που κατασκευάστηκε είναι μια ηλεκτροχημική κυψέλη (γαλβανικό στοιχείο), το ρεύμα της οποίας είναι ανάλογο της συγκέντρωσης του οξυγόνου. Η αντίδραση που συμβαίνει στην κυψέλη είναι η αναγωγή του οξυγόνου, που συνοδεύεται με οξείδωση του ηλεκτροδίου της ανόδου.

Έτσι, το κείμενο αρχίζει με την εισαγωγή στις έννοιες της οξείδωσης και αναγωγής, συνεχίζει με την μελέτη των διαδικασιών που συμβαίνουν σε ένα ηλεκτρόδιο όταν βρεθεί σε ηλεκτρολύτη και φτάνουμε μέχρι την εξίσωση του Nernst που προβλέπει τις διαδικασίες που συμβαίνουν στις ηλεκτροχημικές κυψέλες, δηλαδή σε διατάξεις με δύο ηλεκτρόδια και ηλεκτρολύτη. Ακολουθεί η εξέταση των ηλεκτροχημικών κυψελών και ιδιαίτερα των γαλβανικών στοιχείων.

Στη συνέχεια, στο τρίτο κεφάλαιο, γίνεται παρουσίαση της εξέλιξης των μεθόδων μέτρησης οξυγόνου με έμφαση στις ηλεκτροχημικές μεθόδους.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η μελέτη του αισθητήρα διαλυμένου οξυγόνου που κατασκευάστηκε. Εξηγείται η κατασκευή του, η λειτουργία του, η χρήση του και η λειτουργία της γραφικής διεπαφής που αναπτύχθηκε.

Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με τον αισθητήρα, που δείχνουν τη συμπεριφορά του σε πραγματικές συνθήκες. Γίνεται ακόμα και ένα παράδειγμα βαθμονόμησης.

Στα επόμενα κεφάλαια αναλύονται τα σφάλματα και γίνονται προτάσεις βελτίωσης. Στο τέλος, υπάρχει το παράρτημα με τον κώδικα για τον μικροελεγκτή και για το πρόγραμμα γραφικής διεπαφής, καθώς και πληροφορίες για το διαλυμένο οξυγόνο και τη σημασία του.

1.3 Οι αισθητήρες

Οι αισθητήρες είναι συσκευές που επιτρέπουν σε κάθε είδους ηλεκτρονικό εξοπλισμό να αντιλαμβάνεται το φυσικό κόσμο. Βοηθούν τις ηλεκτρονικές συσκευές να βλέπουν, να ακούν κ.ο.κ. Όλα αυτά επιτυγχάνονται με παροχή στους αισθητήρες μιας διεπαφής (interface) η οποία αντιλαμβάνεται και μεταφράζει τα σήματα του φυσικού κόσμου σε μορφή καταληπτή από τις ηλεκτρονικές συσκευές, έτσι οι αισθητήρες μετατρέπουν μη-ηλεκτρικές ή χημικές ποσότητες σε ηλεκτρικά σήματα.

Οι αισθητήρες, και ιδιαίτερα στις μέρες μας οι μικροαισθητήρες, έχουν καταστεί αναπόσπαστο κομμάτι των συστημάτων ελέγχου και μετρήσεων και βρίσκουν εφαρμογές σε όλους τους τομείς. Η ταξινόμηση των αισθητήρων γίνεται με βάση το μετρούμενο μέγεθος. Διακρίνονται οι παρακάτω έξι περιοχές σημάτων.

- Περιοχή θερμικού σήματος, με συνηθέστερα συστήματα τη θερμοκρασία και τη θερμότητα και τη ροή θερμότητας.
- Περιοχή μηχανικού σήματος, με συνηθέστερα σήματα τη δύναμη, την πίεση, την ταχύτητα, την επιτάχυνση και τη θέση.
- Περιοχή χημικού σήματος, όπου έχουμε τη συγκέντρωση μιας ουσίας ή τον ρυθμό μιας αντίδρασης.
- Περιοχή μαγνητικού σήματος, όπου έχουμε σήματα έντασης μαγνητικού πεδίου.
- Περιοχή σήματος ακτινοβολίας, στην οποία οι μετρούμενες ποσότητες είναι η ένταση της ακτινοβολίας, το μήκος κύματος, η πόλωση και η φάση.
- Περιοχή ηλεκτρικού σήματος, με κύρια σήματα την ένταση την τάση και το φορτίο.

Οι αισθητήρες ταξινομούνται επίσης με βάση το αν χρησιμοποιούν ή όχι βοηθητική πηγή ενέργειας. Στην πρώτη περίπτωση ονομάζονται *ενεργητικοί*, ενώ στη δεύτερη, *παθητικοί*.

1.3.1 Παράμετροι που χαρακτηρίζουν τη λειτουργία των αισθητήρων

Η απόδοση των αισθητήρων καθορίζεται από ορισμένες παραμέτρους λειτουργίας. Η γνώση τους και η αξιολόγησή τους εξασφαλίζει την κατανόηση της απόκρισης του αισθητήρα σε συγκεκριμένα ερεθίσματα. Οι επιθυμητές παράμετροι λειτουργίας ενός αισθητήρα είναι οι εξής.

Απόκριση	Γραμμική, χωρίς θόρυβο
Αναφορά	Σημείο μηδέν
Χρόνος απόκρισης	Μηδενικός για στιγμιαία απόκριση
Εύρος συχνοτήτων	Άπειρο για στιγμιαία απόκριση
Χρόνος για την προσέγγιση του 90% της τελικής τιμής	Μηδέν για στιγμιαία απόκριση
Ένδειξη πλήρους κλίμακας	Βαθμονομημένη έξοδος
Περιοχή λειτουργίας	Άπειρη
Ευαισθησία	Υψηλή και σταθερή σε όλη την περιοχή λειτουργίας
Διακριτική ικανότητα	Άπειρη

Οι παράμετροι που προαναφέρθηκαν αντιστοιχούν σε ένα ιδανικό αισθητήρα. Όταν εξετάζουμε πραγματικούς αισθητήρες, πρέπει να λάβουμε υπόψη μερικά μη-επιθυμητά χαρακτηριστικά.

Απόλυτη ευαισθησία	Είναι το πηλίκο της αλλαγής του σήματος εξόδου προς την αλλαγή της μετρούμενης ποσότητας (φυσικής ή χημικής)
Σχετική ευαισθησία	Είναι το πηλίκο μιας αλλαγής του σήματος εξόδου προς μια αλλαγή της μετρούμενης ποσότητας κανονικοποιημένο ως προς την τιμή του σήματος όταν η μετρούμενη ποσότητα είναι μηδέν.
Ακρίβεια	Είναι το πηλίκο του μέγιστου σφάλματος στο σήμα εξόδου προς το πλήρους κλίμακας σήμα εξόδου εκφρασμένο σε ποσοστό επί τοις εκατό (%)
Cross sensitivity	Είναι η αλλαγή του σήματος εξόδου που προκαλείται από περισσότερες της μιας μετρούμενες ποσότητες
Ευαισθησία εξαρτώμενη από τη διεύθυνση	Είναι η εξάρτηση της ευαισθησίας από τη γωνία μεταξύ της μετρούμενης ποσότητας και του αισθητήρα
Ανάλυση	Είναι η μικρότερη ανιχνεύσιμη αλλαγή στη μετρούμενη ποσότητα που μπορεί να προκαλέσει αλλαγή στο σήμα εξόδου
Σφάλμα γραμμικότητας	Είναι η μέγιστη απόκλιση της καμπύλης βαθμονόμησης του σήματος από την καταλληλότερη ευθεία γραμμή που περιγράφει αυτό το σήμα
Υστέρηση	Είναι η έλλειψη ικανότητας του αισθητήρα να δείξει το ίδιο σήμα εξόδου για μια δοσμένη τιμή της μετρούμενης ποσότητας ανεξάρτητα από την διεύθυνση αλλαγής του τελευταίου
Αντιστάθμιση (Offset)	Είναι το σήμα εξόδου όταν η μετρούμενη ποσότητα είναι μηδέν
Θόρυβος	Είναι το τυχαίο σήμα εξόδου που δεν σχετίζεται με τη μετρούμενη ποσότητα
Συχνότητα αποκοπής	Είναι η συχνότητα στην οποία το σήμα του αισθητήρα πέφτει στο 70,7% του μέγιστου
Βεληνεκές	Είναι το διάστημα μεταξύ δύο τιμών της μετρούμενης ποσότητας (μέγιστου και ελαχίστου) που μπορούν να μετρηθούν από τον αισθητήρα
Περιοχή θερμοκρασιακής λειτουργίας	Είναι η περιοχή θερμοκρασίας στην οποία το σήμα εξόδου του αισθητήρα παραμένει μέσα στο καθορισμένο σφάλμα
Αργή απόκριση	Η έξοδος αργεί να φτάσει στην τιμή της μόνιμης κατάστασης
Χαμηλή ευαισθησία	Ο αισθητήρας ανταποκρίνεται μόνο σε μεγάλα σήματα εισόδου
Ολίσθηση ευαισθησίας	Η έξοδος μεταβάλλεται με το χρόνο
Ολίσθηση της αντιστάθμισης	Η αντιστάθμιση μεταβάλλεται με το χρόνο
Γήρανση	Η έξοδος μεταβάλλεται με το χρόνο
Παρεμβολή	Η έξοδος είναι ευαίσθητη στις εξωτερικές συνθήκες

Εκτός από αυτές τις κοινές παραμέτρους σε κάθε αισθητήρα, χρησιμοποιούνται κατά περίπτωση και άλλες παράμετροι για την περιγραφή άλλων μοναδικών ιδιοτήτων των αισθητήρων υπό μελέτη.

1.3.2 Ένα σύστημα αισθητήρων

Τα συστήματα αισθητήρων χρησιμοποιούνται γενικά για τη διεξαγωγή ελέγχων και μετρήσεων. Ο όρος μορφομετατροπέας (transducer) χρησιμοποιείται τόσο για το τμήμα εισόδου όσο και εξόδου του συστήματος.

Ο ρόλος του μορφομετατροπέα εισόδου είναι η συλλογή πληροφοριών για μια φυσική ή χημική ποσότητα από τον έξω κόσμο, δηλαδή να “αισθάνεται” τον κόσμο. Για το λόγο αυτό οι μορφομετατροπείς εισόδου ονομάζονται αισθητήρες. Συχνά, τα ηλεκτρικά σήματα που παράγονται από τους αισθητήρες είναι αδύναμα και πρέπει να ενισχυθούν ή να υποστούν κάποιου είδους επεξεργασία. Αυτό γίνεται στο κομμάτι επεξεργασίας του συστήματος αισθητήρων. Τέλος ο ρόλος του μορφομετατροπέα εξόδου είναι η μετατροπή του ηλεκτρικού σήματος σε μια μορφή αντιληπτή από τις ανθρώπινες αισθήσεις ή η ενεργοποίηση κάποιου

γεγονότος, όπως είναι το άνοιγμα ή το κλείσιμο μιας βαλβίδας. Για το λόγο αυτό οι μορφομετατροπείς εξόδου ονομάζονται ενεργοποιητές (actuators).

1.3.3 Εφαρμογές αισθητήρων διαλυμένου οξυγόνου

Η μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου είναι εξαιρετικής σημασίας για τομείς όπως η βιοχημική μηχανική, η μικροβιολογία και η περιβαλλοντική μηχανική. Γενικά, μετρήσεις διαλυμένου οξυγόνου είναι απαραίτητες όπου αυτό επηρεάζει:

- ρυθμούς αντιδράσεων που μας ενδιαφέρουν,
- την απόδοση διαφόρων διαδικασιών,
- ή τις συνθήκες του περιβάλλοντος.

Η χρήση ενός αισθητήρα διαλυμένου οξυγόνου είναι επιβεβλημένη σε πολλά πεδία.

- Στην υδατοκαλλιέργεια,
- στον έλεγχο των υπόγειων υδάτων,
- στην ανάλυση του πόσιμου νερού,
- στον έλεγχο αποβλήτων,
- στον περιβαλλοντικό έλεγχο και τον έλεγχο των οικοσυστημάτων,
- στη μικροβιολογία,
- σε ιατρικές εφαρμογές,
- στον έλεγχο της διάβρωσης,
- σε εργαστηριακές εφαρμογές,
- στην έρευνα.

2. Θεωρία

2.1 Ηλεκτροχημεία

Η ηλεκτροχημεία είναι ένας κλάδος της χημείας που ασχολείται με χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν σε ένα διάλυμα μεταξύ της επιφάνειας ενός αγωγού, μετάλλου ή ημιαγωγού και ενός ιοντικού αγωγού, του ηλεκτρολύτη, και οι οποίες περιλαμβάνουν μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη ή ουσιών που βρίσκονται μέσα στο διάλυμα. Η ηλεκτροχημεία μπορεί να οριστεί και ως ο κλάδος της χημείας που ασχολείται με τη μελέτη της μετατροπής της χημικής σε ηλεκτρική ενέργεια και αντίστροφα. Οι χημικές αντιδράσεις συνοδεύονται από απορρόφηση ή έκλυση θερμότητας χωρίς όμως να εμφανίζεται στο σύστημα ηλεκτρική ενέργεια. Αντίθετα οι **ηλεκτροχημικές δράσεις** (αναφέρονται και ως ηλεκτροχημικές αντιδράσεις) με τις οποίες ασχολείται η ηλεκτροχημεία πραγματοποιούνται με κατανάλωση εξωτερικής ηλεκτρικής ενέργειας ή αποτελούν οι ίδιες πηγές ηλεκτρικής ενέργειας.

Ένα σύστημα το οποίο παράγει ηλεκτρική ενέργεια ως αποτέλεσμα χημικών ή φυσικών μετατροπών ονομάζεται **γαλβανικό** στοιχείο, ενώ ένα σύστημα στο οποίο οι μετατροπές πραγματοποιούνται με κατανάλωση ενέργειας, που παρέχεται εξωτερικά, ονομάζεται **ηλεκτρολυτικό**.

2.1.1 Μέθοδοι ανάλυσης

2.1.1.1 Ποτενσιομετρία

Η ποτενσιομετρία (potentiometry) συνίσταται στη μέτρηση του δυναμικού μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, το ένα εκ των οποίων θεωρούμε ως αναφορά. Το ηλεκτρόδιο στο οποίο γίνεται αντίδραση με την διαλυμένη ουσία, λέγεται ιοντικά επιλεκτικό ηλεκτρόδιο (ion selective electrode). Η μέτρηση γίνεται όταν δεν υπάρχει ροή ρεύματος. Η τεχνική εφαρμόζεται σε *γαλβανικές* διατάξεις.

Το δυναμικό εξαρτάται από την ενεργότητα της διαλυμένης ουσίας, ενώ συνήθως μας ενδιαφέρει η συγκέντρωση της ουσίας. Σε διαλύματα όπου η συγκέντρωση της ουσίας είναι πολύ μικρή σε σχέση με τη συγκέντρωση των ιόντων του ηλεκτρολύτη, ουσιών που είναι αδρανείς ως προς την αντίδραση με την διαλυμένη ενεργή ουσία, θεωρούμε ότι η συγκέντρωση και η ενεργότητα είναι ισοδύναμες. Στην περίπτωση αυτή θεωρούμε ότι αλλαγή στην συγκέντρωση της ενεργής ουσίας δεν επηρεάζει την ιοντική δύναμη του διαλύματος. Οι τιμές που προκύπτουν από μετρήσεις δεν είναι ανάλογες με τις μετρούμενες συγκεντρώσεις. Θεωρούμε ότι οι αποκρίσεις υπακούν στο νόμο Nernst.

2.1.1.2 Βολταμετρία

Η βολταμετρία (voltammetry) συνίσταται στον έλεγχο του δυναμικού και τη μέτρηση του ρεύματος. Το ρεύμα προκύπτει από μια ημιαντίδραση οξειδοαναγωγής που προκαλείται από το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Το βολταμόγραμμα, το διάγραμμα ρεύματος - τάσης, παρέχει πληροφορίες για την χημική αντίδραση. Είναι σημαντικό το βολταμόγραμμα να αναπαριστά τις αντιδράσεις με την ενεργή ουσία, που συμβαίνουν στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Έτσι πρέπει τα δυναμικά να μετρώνται σε μια περιοχή όπου ο διαλύτης (solvent), ο ηλεκτρολύτης και το μέταλλο του ηλεκτροδίου δεν αντιδρούν. Η μέθοδος χρησιμοποιείται σε *ηλεκτρολυτικές* διατάξεις.

2.1.2 Οξείδωση και αναγωγή

Χημικές αντιδράσεις στις οποίες τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται ανάμεσα σε μόρια ή ιόντα και συνοδεύονται από αλλαγή της κατάστασης οξείδωσης (oxidation state), ονομάζονται **αντιδράσεις οξειδοαναγωγής** (reduction-oxidation / redox). Οι αντιδράσεις μπορεί να συμβούν είτε μέσω της εφαρμογής εξωτερικής τάσης και παροχής της απαραίτητης ενέργειας, είτε μέσω της αυθόρμητης απελευθέρωσης χημικής ενέργειας. Η οξείδωση και η αναγωγή περιγράφουν την αλλαγή της κατάστασης οξείδωσης των ατόμων, ιόντων ή μορίων που λαμβάνουν μέρος σε μια χημική αντίδραση.

Η **κατάσταση οξείδωσης** είναι το υποθετικό φορτίο που θα είχε ένα άτομο αν όλοι οι δεσμοί του με διαφορετικά στοιχεία ήταν 100% ιοντικοί. Η κατάσταση οξείδωσης ενός ατόμου ή ιόντος που δίνει ηλεκτρόνια σε ένα άλλο άτομο ή ιόν, αυξάνεται, ενώ ενός ατόμου ή ιόντος που λαμβάνει ηλεκτρόνια, μειώνεται. Στην πράξη, η μεταφορά ηλεκτρονίων προκαλεί πάντα αλλαγή στον αριθμό οξείδωσης, αλλά υπάρχουν πολλές αντιδράσεις που χαρακτηρίζονται ως "οξειδοαναγωγής" ακόμη και αν δεν συμβεί μεταφορά ηλεκτρονίων, όπως στις περιπτώσεις που περιλαμβάνουν ομοιοπολικούς δεσμούς.

Η **οξείδωση και η αναγωγή πάντα συμβαίνουν ως ζεύγος**, δηλαδή για ένα στοιχείο που οξειδώνεται, ένα άλλο ανάγεται, αφού ο **αναγωγέας** (reductant) μεταφέρει ηλεκτρόνια στον **οξειδωτή** (oxidant). Ο αναγωγέας χάνει τα ηλεκτρόνια και οξειδώνεται, και ο οξειδωτής κερδίζει τα ηλεκτρόνια και ανάγεται. Οι δύο αυτές ημιαντιδράσεις ονομάζονται **κύκλος οξειδοαναγωγής** (redox cycle). Το ζευγάρι αναγωγέας-οξειδωτής που περιλαμβάνεται στη συμπληρωματική αντίδραση καλείται **οξειδοαναγωγικό ζεύγος**. Ο μνημονικός κανόνας είναι "leo": lose electrons-oxidation και "ger": gain electrons-reduction. Η αντίδραση της αναγωγής, όπως και της οξείδωσης ονομάζονται **ημιαντιδράσεις**, γιατί αναφέρονται στο μισό μέρος της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

Ημιαντίδραση	Ηλεκτρόνια	Αριθμός Οξείδωσης	Διάγραμμα
Οξείδωση	Αναγωγέας: Δίνει e	αυξάνεται	Αναγωγέας → προϊόν + e
Αναγωγή	Οξειδωτής: Δέχεται e	μειώνεται	Οξειδωτής + e → προϊόν

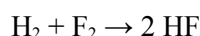
Για παράδειγμα, όταν ατομικό νάτριο αντιδρά με ατομικό χλώριο, το νάτριο δίνει ένα ηλεκτρόνιο και αποκτά κατάσταση οξείδωσης +1. Το χλώριο δέχεται το ηλεκτρόνιο και η κατάσταση οξείδωσής του γίνεται -1. Το πρόσημο της κατάστασης οξείδωσης ανταποκρίνεται στο ηλεκτρικό φορτίο κάθε ιόντος. Ο οξειδωτής πάντα ανάγεται σε μια αντίδραση, ενώ ο αναγωγέας, οξειδώνεται.

Το οξυγόνο είναι συνηθισμένος οξειδωτής, αλλά όχι ο μοναδικός. Η οξείδωση δεν περιλαμβάνει απαραίτητα οξυγόνο. Μια φωτιά, για παράδειγμα, μπορεί να τροφοδοτηθεί από οξειδωτές διαφορετικούς του οξυγόνου. Το φθόριο είναι ακόμα ισχυρότερος οξειδωτής από το οξυγόνο, αφού έχει υψηλότερη ηλεκτραρνητικότητα από αυτό.

2.1.2.1 Ηλεκτραρνητικότητα

Ηλεκτραρνητικότητα είναι μια χημική ιδιότητα που περιγράφει την ικανότητα ενός ατόμου να ελκύει ηλεκτρόνια προς αυτό. Η ιδιότητα αυτή επηρεάζεται τόσο από το ατομικό βάρος όσο και από την απόσταση των ηλεκτρονίων σθένους από τον πυρήνα. Όσο μεγαλύτερος ο αριθμός ηλεκτροαρνητικότητας, τόσο περισσότερο ελκύει το άτομο ηλεκτρόνια. Η ηλεκτραρνητικότητα δεν μπορεί να μετρηθεί άμεσα, αλλά προσδιορίζεται από άλλες ατομικές και μοριακές ιδιότητες με τις οποίες συσχετίζεται. Για τον προσδιορισμό της έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι, με κύρια αυτή του Pauling. Σε περιπτώσεις που έχουμε ομοιοπολικούς δεσμούς ανάμεσα σε άτομα με μεγάλες διαφορές στην ηλεκτραρνητικότητα, το ηλεκτρόνιο εκχωρείται στο πιο ηλεκτραρνητικό άτομο που είναι αυτό που καθορίζει την κατάσταση οξείδωσης. Οξειδωτές είναι συνήθως χημικές ουσίες με στοιχεία με μεγάλους αριθμούς οξείδωσης πχ. H_2O_2 , MnO_4^- , CrO_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ή ιδιαίτερα ηλεκτραρνητικές ουσίες πχ. O, F, Cl, Br.

Ένα καλό παράδειγμα, που διασαφηνίζει την έννοια της οξειδοαναγωγής, είναι η αντίδραση μεταξύ υδρογόνου και φθορίου:

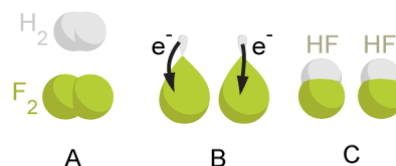
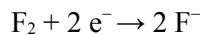


Η συνολική αντίδραση μπορεί να χωριστεί σε δύο μέρη:

Αντίδραση οξειδωσης



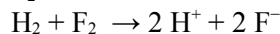
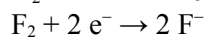
Αντίδραση αναγωγής



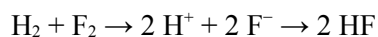
Σχήμα 2.1. Η αντίδραση μεταξύ H και F. [25]

Επειδή δεν αλλάζει το καθαρό φορτίο (net charge) κατά την οξειδοαναγωγική αντίδραση, ο αριθμός των ηλεκτρονίων που απελευθερώνονται στην αντίδραση οξειδωσης πρέπει να είναι ίσος με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που δεσμεύονται στην αντίδραση αναγωγής. Τα στοιχεία σε μοριακή μορφή πάντα έχουν αριθμό οξειδωσης ίσο με μηδέν. Στην πρώτη αντίδραση, ο αριθμός οξειδωσης του υδρογόνου από μηδέν γίνεται +1, ενώ στη δεύτερη ο αριθμός οξειδωσης του φθορίου από μηδέν γίνεται -1.

Προσθέτοντας τις παραπάνω αντιδράσεις:



Σχηματίζεται έτσι υδροφθόριο:



2.1.2.2 Ενεργότητα

Μερικές φορές μια ουσία δρα σαν να ήταν περισσότερο ή λιγότερο συγκεντρωμένη από ότι είναι. Το πώς δρα (ή αντιδρά) είναι είναι η ενεργότητα. Την συγκέντρωση μιας ουσίας i τη συμβολίζουμε με $[i]$. Την ενεργότητα τη συμβολίζουμε με $\{i\}$ ή a_i . Όταν η ενεργότητα διαφέρει από τη συγκέντρωση λέμε ότι η ουσία συμπεριφέρεται μη-ιδανικά. Ο παράγοντας που συνδέει την ενεργότητα με τη συγκέντρωση ονομάζεται συντελεστής ενεργότητας (activity coefficient) και είναι αδιάστατος.

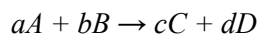
$$\{i\} = a_i = \gamma_i [i]/[i]^0$$

όπου γ_i ο συντελεστής ενεργότητας, το $[i]^0$ έχει αριθμητική τιμή 1 και ίδιες διαστάσεις με τη $[i]$, και η διαίρεση με αυτό έχει γίνει από σύμβαση στη θερμοδυναμική για να γίνει αδιάστατη η $\{i\}$.

Όταν μια ουσία δρα σαν να ήταν λιγότερο συγκεντρωμένη από ό,τι είναι, τότε $\gamma_i < 1$. Διαφορετικά, αν δρα σαν να ήταν πιο συγκεντρωμένη, $\gamma_i > 1$. Ιδανικά: $\{i\} = [i]$. Η ενεργότητα μιας ουσίας διαφέρει ανάλογα με τη φάση της (αέρια, υγρή, στερεή), το χημικό περιβάλλον κλπ.

2.1.2.3 Θερμοδυναμική ισορροπία

Όταν ένα σύστημα είναι σε ισορροπία σημαίνει ότι δεν παρουσιάζει αλλαγές με το χρόνο και ούτε έχει την τάση να μεταβληθεί. Η φύση της ισορροπία υποτίθεται ότι σχετίζεται με τα επίπεδα θερμοδυναμικής ενέργειας όλων των στοιχείων που συμμετέχουν. Έστω ότι έχουμε τις ουσίες A και B να αντιδρούν για να παράγουν τις C και D.



όπου a, b, c, d, είναι ο αριθμός των mole των στοιχείων.

Στην κατάσταση ισορροπίας έχουμε

$$K = \frac{\{C\}^c \{D\}^d}{\{A\}^a \{B\}^b} = \frac{\gamma_C^c [C]^c \gamma_D^d [D]^d}{\gamma_A^a [A]^a \gamma_B^b [B]^b} \quad (2.1)$$

όπου K είναι η σταθερά ισορροπίας που εξαρτάται από την πίεση και τη θερμοκρασία. Όσο αφορά υδάτινα διαλύματα, οι συντελεστές ενεργότητας είναι ίσοι με 1, όταν το σύστημα θεωρείται ότι είναι *άπειρα αραιωμένο*. Στην περίπτωση αυτή η σταθερά ισορροπίας ισούται με:

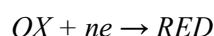
$$K = Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.2)$$

Υπάρχουν διάφορα μοντέλα που προβλέπουν τη χημική φύση της ισορροπίας, αλλά όχι και τους χρόνους με τους οποίους το σύστημα φτάνει στην κατάσταση αυτή.

2.1.2.4 Οξείδωση και αναγωγή σε διαλύματα

Η αντίδραση μπορεί να γραφεί:

αναγωγή →



← *οξείδωση*

όπου OX είναι ένα οξειδωμένο στοιχείο, RED ένα στοιχείο που έχει αναχθεί και ne είναι τα ηλεκτρόνια.

Σε ένα διάλυμα, από τη στιγμή που δεν υπάρχουν αρκετά ελεύθερα ηλεκτρόνια που μπορούν να συμμετάσχουν στην αντίδραση αναγωγής:



μια τέτοια αντίδραση δεν μπορεί να συμβεί μόνη της σε σημαντική έκταση εκτός και αν συνοδεύεται από ταυτόχρονη ημιαντίδραση που να παράγει ηλεκτρόνια, όπως είναι η:



Οπότε το αποτέλεσμα είναι:



Τα ηλεκτρόνια ανταλλάσσονται μεταξύ των $OX_1 + RED_2$ για να παραχθούν $RED_1 + OX_2$ αντίστοιχα. Στην παραπάνω αντίδραση το στοιχείο OX_1 καλείται οξειδωτής επειδή οξειδώνει το RED_2 σε OX_2 και το RED_2 καλείται αναγωγέας γιατί ανάγει το OX_1 σε RED_1 . Αντίστοιχα ισχύουν όταν η αντίδραση αντιστραφεί. Έχουμε τη σταθερά Q :

$$Q = \frac{\{OX_2\} \{RED_1\}}{\{RED_2\} \{OX_1\}} \quad (2.6)$$

όπου οι ποσότητες μέσα στις αγκύλες ορίζουν τις ενεργότητες ή το γινόμενο των ενεργοτήτων των αντιδρώντων και των προϊόντων [4].

2.2 Δημιουργία και περιγραφή της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας

Όταν ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο βυθίζεται σε έναν ηλεκτρολύτη δημιουργείται ηλεκτρικά φορτισμένη διεπιφάνεια που ονομάζεται ηλεκτρική διπλοστοιβάδα. Η δημιουργία της διπλοστοιβάδας αυτής μπορεί απλά να αποδοθεί στο γεγονός ότι τα μέταλλα τείνουν να υποβαθμιστούν ενεργειακά οξειδούμενα προς μεταλλοκατιόντα, οπότε τα ιόντα του μεταλλικού πλέγματος μεταπηδούν στον ηλεκτρολύτη δημιουργώντας λόγω συσσώρευσής τους στο όριο της διεπιφάνειας προς την πλευρά του διαλύματος μια περίσσεια φορτίου q_s , ίση και αντίθετη με το φορτίο των ηλεκτρονίων που παραμένει στο μέταλλο. Δηλαδή $q_s = -q_M$.

Γενικότερα, σε συνθήκες ισορροπίας στο εσωτερικό του ηλεκτρολύτη οι μέσες χρονικά δυνάμεις μεταξύ των μορίων και των ιόντων του είναι ίδιες προς όλες τις κατευθύνσεις σε όλα τα σημεία του κύριου όγκου του ηλεκτρολύτη. Υπάρχει δηλαδή ισοτροπία και ομοιογένεια και δεν υπάρχουν ηλεκτρικά πεδία προνομιακής κατεύθυνσης, οπότε έχουμε στην περιοχή:

- τυχαίο προσανατολισμό διπόλων και
- ίση κατανομή θετικών και αρνητικών φορτίων σε κάθε μακροσκοπική ζώνη του ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα να επικρατεί ηλεκτρική ουδετερότητα.

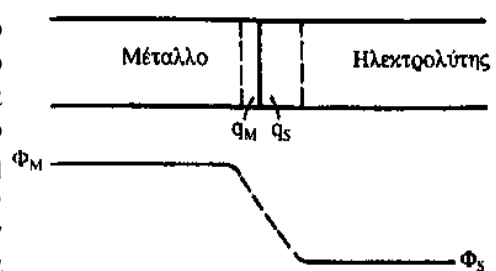
Στην περίπτωση ύπαρξης μιας διεπιφάνειας, όπως για παράδειγμα ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο, οι δυνάμεις που υφίσταται ένα ιόν που βρίσκεται αρκετά κοντά στη διεπιφάνεια είναι διαφορετικές από εκείνες μέσα στον ισότροπο ηλεκτρολύτη και μάλιστα εξαρτώνται από την απόσταση του ιόντος από τη διεπιφάνεια. Επομένως, οι ιδιότητες της περιοχής της διεπιφάνειας θα διαφέρουν από εκείνες του κύριου όγκου του ηλεκτρολύτη.

Οι νέες δυνάμεις που εδράζουν στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη προκαλούν ανακατατάξεις στα δίπολα του ηλεκτρολύτη και στα φορτισμένα σωματίδια. Οι δύο κανόνες που χαρακτηρίζουν την κατάσταση στον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη παύουν να έχουν ισχύ για τη διεπιφανειακή περιοχή οπότε μπορεί να υπάρξει στην περιοχή αυτή ένας καθαρός προσανατολισμός των διπόλων και μια περίσσεια φορτίου, θετικού ή αρνητικού, λόγω της παρουσίας άνισου αριθμού φορτίου θετικών και αρνητικών φορτίων κατά μήκος κάθε νοητής κατακόρυφης στήλης του ηλεκτρολύτη παράλληλης προς την επίπεδη επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αυτό σημαίνει ότι στην οριακή φάση προς τη μεριά του ηλεκτρολύτη δεν υπάρχει ηλεκτρική ουδετερότητα και επομένως ότι η φάση έχει φορτιστεί ηλεκτρικά.

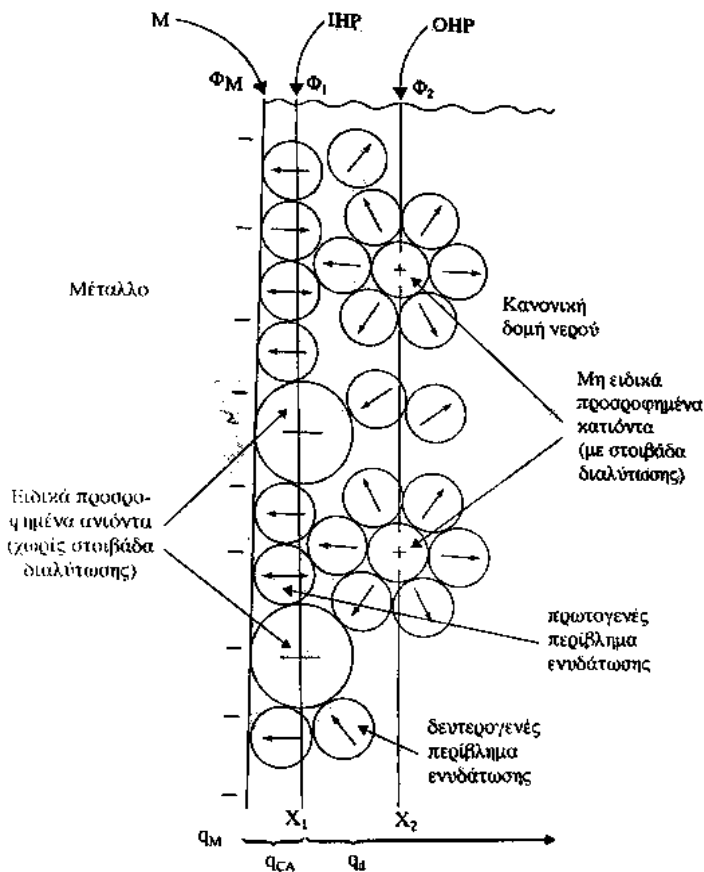
Στην περίπτωση ενός μεταλλικού αγωγίμου ηλεκτροδίου, τα θετικά μεταλλικά ιόντα του κρυσταλλικού πλέγματος κινούνται με μεγάλη δυσκολία σε σχέση με τα ελεύθερα ηλεκτρόνια τα οποία κινούνται εύκολα προς το όριο της φάσης είτε μακριά από αυτό, ανάλογα με την κατεύθυνση του πεδίου. Με τον τρόπο αυτό επάγεται ένα φορτίο και στο μέταλλο, q_M , ίσο και αντίθετο με το φορτίο της φάσης από την πλευρά του ηλεκτρολύτη, q_s . Παρόλο που εξετάζοντας χωριστά κάθε πλευρά της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη παρατηρούμε την εμφάνιση φορτίου, η διεπιφάνεια ως σύνολο παραμένει ηλεκτρικά ουδέτερη. Με διαχωρισμένα τα φορτία, αναπτύσσεται μια διαφορά δυναμικού κατά μήκος της διεπιφάνειας, η διεπιφανειακή διαφορά δυναμικού ή ηλεκτροδιακό δυναμικό $\Delta\Phi_{MS}$, ίση με $(\Phi_M - \Phi_s)$, όπου Φ_M το δυναμικό του μετάλλου και Φ_s το δυναμικό του διαλύματος.

Οι ηλεκτρικές δυνάμεις που δρουν μέταλλου και διαλύματος συνιστούν το ηλεκτρικό πεδίο κατά μήκος του ορίου των φάσεων των δύο. Όταν το μέταλλο φορτίζεται με περίσσεια φορτίου q_M στην επιφάνειά του (σε μια στοιβάδα $<10\text{\AA}$) παρουσιάζεται μια περίσσεια ($q_M < 0$) ή μια έλλειψη ($q_M > 0$) ελευθέρων ηλεκτρονίων.

Η πλευρά της διπλοστοιβάδας που ανήκει στο διάλυμα μπορεί να διαιρεθεί σε περισσότερες στοιβάδες.



Σχήμα 2.2. Κατανομή της διεπιφανειακής διαφοράς δυναμικού [3]



Σχήμα 2.3. Φορτία κοντά στην επιφάνεια του μετάλλου. [3]

μορίων ή των ιόντων αυτών ονομάζεται **εσωτερικό επίπεδο Helmholtz**.

Η επόμενη προς τον ηλεκτρολύτη στοιβάδα καταλαμβάνεται από διαλυτωμένα ιόντα. Ο τύπος των κέντρων αυτών, δηλαδή των πιο κοντινών στο ηλεκτρόδιο διαλυτωμένων ιόντων ονομάζεται **εξωτερικό πεδίο Helmholtz**. Οι αλληλεπιδράσεις των διαλυτωμένων ιόντων με το φορτισμένο μέταλλο εμπεριέχουν μόνο μεγάλης ακτίνας ηλεκτροστατικές δυνάμεις, φύσεως Coulomb, οπότε είναι ανεξάρτητες από τις χημικές ιδιότητες των ιόντων. Αυτά ονομάζονται **όχι ειδικά προσροφώμενα**.

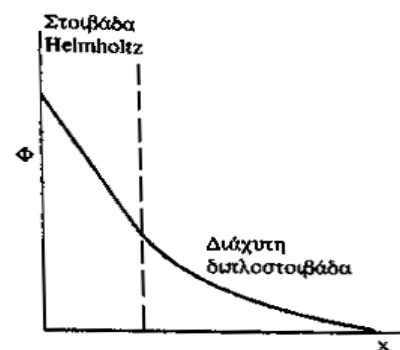
Μετά το άκρο του πρωτογενούς περιβλήματος ενυδάτωσης, όπως παρατηρούμε στο σχήμα 2.3, μεταξύ των διαλυτωμένων ιόντων παρεμβάλλονται και άλλα μόρια νερού, χαλαρά συνδεδεμένα με το ηλεκτρόδιο, χωρίς συγκεκριμένο προσανατολισμό, που συνιστούν ένα δευτερογενές περίβλημα ενυδάτωσης.

Το συνολικό φορτίο του διαλύματος δημιουργείται από τη συνεισφορά του φορτίου ειδικά προσροφημένων ιόντων, q_{CA} , και από τη συνεισφορά των υπολοίπων φορτίων, q_d , που εκτείνονται με αύξουσα αταξία, όσο αυξάνεται η απόσταση από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, από το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz (OHP/outer Helmholtz plane) προς τον κύριο όγκο του διαλύματος. Η περίσσεια φορτίου ελαττώνεται με την απόσταση από το ηλεκτρόδιο καθώς οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις είναι ασθενέστερες. Η μικρότερης τάξης κατανομή φορτίων αντίθετων προς το φορτίο του ηλεκτροδίου συνιστά το διαχυμένο τμήμα της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, την διάχυτη διπλοστοιβάδα. Το φορτίο που απαιτείται για την αντιστάθμιση του φορτίου στο μέταλλο (συνθήκη ηλεκτρικής ουδετερότητας) συγκεντρώνεται στην περιοχή μεταξύ εσωτερικού επιπέδου Helmholtz και κύριου όγκου διαλύματος. Οπότε ισχύει:

$$q_s = q_{CA} + q_d = -q_M$$

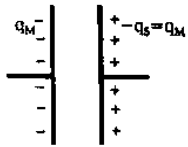
Η αντίστοιχη μεταβολή του δυναμικού Φ με την απόσταση από το ηλεκτρόδιο φαίνεται στην εικόνα 2.4. Το πάχος της διάχυτης διπλοστοιβάδας εξαρτάται από τη συνολική ιοντική συγκέντρωση του

Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.3 η μερική στοιβάδα που βρίσκεται πιο κοντά στο ηλεκτρόδιο περιέχει κυρίως δίπολα νερού (πρωτογενές περίβλημα ενυδάτωσης του ηλεκτροδίου) ή γενικότερα μόρια του διαλύτη, τα οποία δίπολα λόγω της q_M αποκτούν προσανατολισμό. Η στοιβάδα αυτή περιέχει ορισμένες φορές και μικρό αριθμό ιόντων ή ουδέτερων μορίων που προσροφούνται στο ηλεκτρόδιο μόνο αν έχουν μικρότερη πολικότητα από αυτήν των μορίων του διαλύτη. Έχουν τη δυνατότητα να πλησιάσουν πιο κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου στην οποία συγκρατώνται με δυνάμεις Van der Waals ή δυνάμεις χημικής φύσης. Η περίπτωση αυτή αναφέρεται ως ειδική προσρόφηση ή **προσρόφηση επαφής**. Ο όρος ειδική δείχνει ότι η προσρόφηση εξαρτάται κυρίως από τη χημική φύση των ιόντων και όχι τόσο από το φορτίο τους. Τα προσροφημένα ουδέτερα είδη αναφέρονται ως επιφανειακά ενεργές ή τασενεργές ουσίες. Όλες αυτές οι ουσίες επηρεάζουν την κατανομή φορτίου στο διάλυμα που απαιτείται για τη διατήρηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας, συμμετέχοντας με συνεισφορά q_{CA} στη συνολική πυκνότητα φορτίου του διαλύματος, q_s . Ο τόπος των κέντρων των



Εικόνα 2.4. Μεταβολή του δυναμικού με την απόσταση από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

διαλύματος.

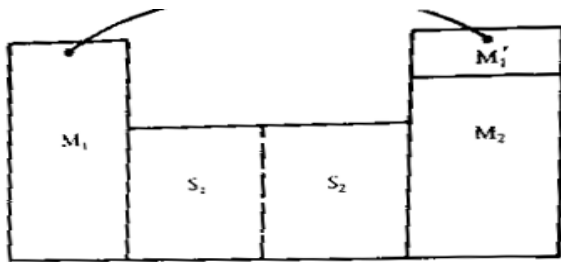


Σχήμα 2.5. Φορτία στην επιφάνεια του μετάλλου [3]

Με μια απλουστευτική θεώρηση που δεν λαμβάνει υπόψιν τη θερμική κίνηση στο διάλυμα, η περίσσεια φορτίου στο OHP είναι ίση και αντίθετη με το φορτίο στην επιφάνεια του μετάλλου και το ηλεκτρικό ισοδύναμο αυτού είναι ένας πυκνωτής. Σε αντίθεση με τους πραγματικούς πυκνωτές των οποίων η χωρητικότητα είναι ανεξάρτητη από το εφαρμοζόμενο δυναμικό, η χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας είναι συνάρτηση του δυναμικού.

2.3 Ηλεκτροδιακό δυναμικό και ηλεκτρεγερτική δύναμη

Ενώ μια και μόνο διεπιφάνεια έχει θεωρητικά τη δυνατότητα να παράγει ενέργεια και να αποτελεί την έδρα παραγωγής χημικών ουσιών από χημικές μετατροπές, πειραματικά αυτό δεν είναι δυνατό γιατί απαιτείται σύνδεση της διεπιφάνειας με αγωγό ρευματοληψίας ενός κυκλώματος. Απαιτείται δηλαδή σύνδεση με μεταλλικές επαφές που όταν βυθιστούν στο διάλυμα δημιουργούν μια νέα διεπιφάνεια. Για το λόγο αυτό στην πράξη δεν μπορούμε να μετρήσουμε το απόλυτο ηλεκτροδιακό δυναμικό, $\Delta\Phi_{MS}$, αλλά τη διαφορά δυναμικού κατά μήκος ενός συστήματος διεπιφανειών, (δηλαδή μιας κυψέλης), που ονομάζεται ηλεκτρεγερτική δύναμη του συστήματος, E ή E_{emf} .



Σχήμα 2.6. Σχηματική σύνδεση φάσεων ενός ηλεκτροχημικού συστήματος: M_1 , M_2 , ηλεκτρόδια, S_1 , S_2 : διαλύματα, $M_1' - M_2$: επαφή μεταξύ δύο ηλεκτροδίων ($M_1' \approx M_1$) ώστε να απαλειφθούν οι διαφορές δυναμικού εξαιτίας της παρεμβολής του οργάνου μέτρησης στο κύκλωμα. [3]

Η ηλεκτρεγερτική δύναμη για το σχήμα 2.6 δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$E = \Delta\Phi_{M1S1} + \Delta\Phi_{S1S2} + \Delta\Phi_{S2M2} + \Delta\Phi_{M2M1}$$

όπου $\Delta\Phi$ η διαφορά δυναμικού μεταξύ σημείων που βρίσκονται μέσα στις αντίστοιχες φάσεις κοντά στη διεπιφάνεια. Αφού είναι $\Delta\Phi_{S1M1} = -\Delta\Phi_{M1S1}$ και αμελώντας την $\Delta\Phi_{S1S2}$, προκύπτει:

$$E = \Delta\Phi_{M2M1} - \Delta\Phi_{S1M1} + \Delta\Phi_{S2M2}.$$

Αν μεταβάλουμε με μια πηγή τάσης, που θα τοποθετήσουμε στη θέση του κυκλώματος μέτρησης, την E κατά ένα ποσό δE πρέπει να έχουμε ίδια μεταβολή στο δυναμικό του συστήματος οπότε έχουμε:

$$\delta E = \delta(\Delta\Phi_{M2M1}) - \delta(\Delta\Phi_{S1M1}) + \delta(\Delta\Phi_{S2M2}).$$

Η $\delta(\Delta\Phi_{M2M1})$ είναι ανεξάρτητη από την μεταβολή της πηγής τάσης γιατί εξαρτάται μόνο από την ηλεκτρική σύνδεση των δύο μετάλλων, οπότε $\delta(\Delta\Phi_{M2M1}) = 0$.

Επομένως για να μπορέσουμε να μετρήσουμε τις μεταβολές του δυναμικού ενός ηλεκτροδίου πρέπει να το συνδέσουμε με ένα άλλο ηλεκτρόδιο που για μικρές μεταβολές της τάσης της πηγής, να μην μεταβάλλεται το δυναμικό του, δηλαδή να ισχύει $\delta(\Delta\Phi_{S1M1}) = 0$. Ένα τέτοιο ηλεκτρόδιο (M_1) ονομάζεται **μη πολούμενο ηλεκτρόδιο**.

2.3.1 Ιδανικά πολούμενα και μη πολούμενα ηλεκτρόδια

Μια διεπιφάνεια μετάλλου-διαλύματος μπορεί να παρασταθεί ηλεκτρικά από το παρακάτω ισοδύναμο κύκλωμα ενός πυκνωτή χωρητικότητας C (που παριστά τη χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας) παράλληλα με μια αντίσταση R (που σχετίζεται με ρεύματα Faraday που διαπερνούν τη διπλοστοιβάδα εξαιτίας των ηλεκτροχημικών δράσεων).

Εξετάζουμε δύο οριακές περιπτώσεις. Για $R \rightarrow 0$ ο πυκνωτής δεν μπορεί να φορτιστεί γιατί το φορτίο περνά μέσα από τον κλάδο μηδενικής αντίστασης. Αυτό είναι το μοντέλο του **ιδανικά μη πολούμενου ηλεκτροδίου**, που χαρακτηρίζεται από τη μεταφορά φορτίου μέσα από τη διεπιφάνεια. Αποτέλεσμα της ελεύθερης και ανεμπόδιστης μεταφοράς ηλεκτρονίων ή ιόντων διαμέσου της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη είναι η γρήγορη αποκατάσταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας.

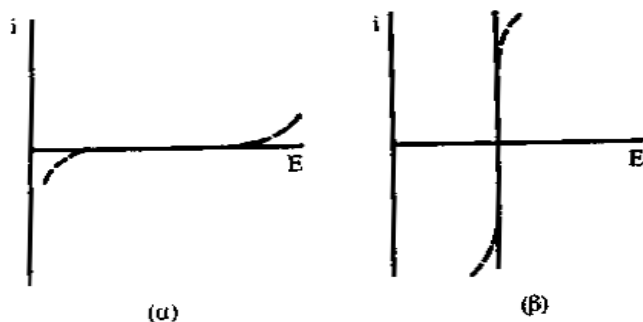
Στα ηλεκτρόδια αυτά ένα τουλάχιστον είδος φορτισμένου συστατικού είναι κοινό και στις δύο σε επαφή φάσεις του συστήματος και μπορεί να διέλθει τη διεπιφάνεια. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ένα μεταλλικό έλασμα βυθισμένο σε διάλυμα ιόντων του όπου αποκαθίσταται ανεμπόδιστα η ισορροπία $M \leftrightarrow M^{z+} + ze$ (πχ. ηλεκτρόδιο Ag σε διάλυμα ιόντων Ag κλπ.)

Στη δεύτερη οριακή περίπτωση όπου η ωμική αντίσταση είναι πολύ μεγάλη ($R \rightarrow \infty$), ο πυκνωτής C φορτίζεται μέχρι το δυναμικό του να γίνει ίσο με το δυναμικό που εισάγεται από την πηγή. Αυτό είναι το μοντέλο του **ιδανικά πολούμενου ηλεκτροδίου** στο οποίο η διαφορά δυναμικού σχετίζεται με τη μεταβολή της κατανομής των φορτίων μέσα στη διεπιφάνεια. Στα ηλεκτρόδια αυτά δεν επιτρέπεται η μεταφορά φορτίων ανάμεσα στις δύο φάσεις. Το δυναμικό του παίρνει διάφορες τιμές λόγω της μεταβολής της κατανομής των φορτίων του που προκαλείται από τις μεταβολές της πηγής, χωρίς όμως να επηρεάζεται η συνθήκη ισορροπίας στη διεπιφάνειά του. Ένα τέτοιο σύστημα συμπεριφέρεται ως ιδανικός πυκνωτής που μπορεί να φορτιστεί με σύνδεση σε εξωτερική πηγή σε ένα κύκλωμα που κλείνει μέσω ενός ηλεκτροδίου αναφοράς. Στα ηλεκτρόδια αυτά τα είδη των φορτισμένων συστατικών είναι διαφορετικά στις δύο φάσεις του συστήματος. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτού είναι το ηλεκτρόδιο Hg βυθισμένο σε διάλυμα KCl . Για ορισμένη περιοχή δυναμικού στο ηλεκτρόδιο αυτό δεν πραγματοποιείται ούτε αποφόρτιση ιόντων ούτε ιόντα διαλύονται από αυτό, οπότε το δυναμικό του δεν επηρεάζεται από ανάλογες δράσεις. Οι δράσεις που θα μπορούσαν θεωρητικά να συμβούν είναι οι ακόλουθες:



Όμως οι συγκεντρώσεις του K στο αμάλγαμα και του Hg^{2+} στο διάλυμα καθώς και η μερική πίεση του Cl_2 είναι τόσο μικρές ώστε να θεωρείται ότι οι δράσεις αυτές πρακτικά δεν διεξάγονται και κατά συνέπεια δεν επηρεάζουν το δυναμικό του ηλεκτροδίου. Ως προς την αντίδραση του νερού, αφενός η πίεση ισορροπίας του H_2 είναι υψηλή, αφετέρου η υπέρταση έκλυσης υδρογόνου στον υδράργυρο είναι μεγάλη με συνέπεια να καθίσταται απαγορευτική η πραγματοποίηση της δράσης αυτής.

Γενικά πληροφορίες για το είδος της δράσης στα ηλεκτρόδια μπορούμε να πάρουμε από καμπύλες ρεύματος-δυναμικού. Ένα μη ιδανικά πολούμενο ηλεκτρόδιο χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση κάθετης περιοχής στην καμπύλη $i-E$ (σχήμα 2.7.β) αφού δεν μεταβάλλεται το δυναμικό του, για σταθερή πίεση και θερμοκρασία. Η τιμή του εξαρτάται μόνο από τις ενεργότητες των συστατικών του ηλεκτροδίου και του διαλύματος. Αντίθετα το ιδανικά πολούμενο ηλεκτρόδιο εμφανίζει οριζόντια περιοχή στην καμπύλη $i-E$ (σχήμα 2.7.α) αφού χαρακτηρίζεται από μεγάλη μεταβολή του δυναμικού του με τη διέλευση απειροστής έντασης ρεύματος.



Σχήμα 2.7. Καμπύλες ρεύματος-δυναμικού (α) πολούμενου και (β) μη πολούμενου ηλεκτροδίου. Οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν την συμπεριφορά πραγματικών ηλεκτροδίων που πλησιάζουν την ιδανική συμπεριφορά για οριακές περιοχές ρεύματος και δυναμικού. [3]

2.3.2 Ηλεκτροχημικό δυναμικό

Στα ηλεκτροχημικά συστήματα το συνολικό έργο που δαπανάται συνδέεται με τις χημικές και τις ηλεκτροχημικές μεταβολές και επομένως με τη χημική και την ηλεκτρική ενέργεια της δράσης που πραγματοποιείται στα συστήματα αυτά. Το συνολικό έργο που απαιτείται για τη μεταφορά από άπειρη απόσταση στο κενό ενός mole φορτισμένων σωματιδίων μέχρι το εσωτερικό του κύριου όγκου του διαλύματος (2η φάση του συστήματος) συνδέεται με τις αλληλεπιδράσεις του φορτισμένου σωματιδίου i με τα φορτία και τις στοιβάδες των διπόλων της ηλεκτρισμένης διεπιφάνειας και με τα σωματίδια (πχ μόρια και ιόντα) στον κύριο όγκο του διαλύματος και ονομάζεται ηλεκτροχημικό δυναμικό του σωματιδίου i , $\tilde{\mu}_i$.

Το χημικό έργο είναι το έργο που απαιτείται για τη μεταφορά ενός mole σωματιδίων από άπειρη απόσταση στο κενό μέχρι το εσωτερικό αφόρτιστης και ελεύθερης από στοιβάδα διπόλων φάσης (πχ. κύριος όγκο του διαλύματος). Εκφράζεται από το χημικό δυναμικό στο σωματιδίου i , μ_i και συνδέεται με τις διάφορες αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων αυτών με τα μόρια και ιόντα του διαλύματος.

Για το χημικό δυναμικό ισχύουν τα παρακάτω:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq i} \quad \text{ή} \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (2.7)$$

όπου μ_i^0 το πρότυπο χημικό δυναμικό δηλαδή το δυναμικό για $a=1$, $t=25^\circ\text{C}$, και $P=1\text{atm}$.

Από τη δεύτερη σχέση διαπιστώνεται ότι όλες οι αλληλεπιδράσεις που αναφέρθηκαν για τον κύριο όγκο του διαλύματος περιλαμβάνονται στην έννοια του χημικού δυναμικού μέσω της ενεργότητας.

Το ηλεκτρικό έργο συνδέεται με την ύπαρξη της φορτισμένης διεπιφάνειας δηλαδή με την περίσσεια φορτίων και τη στοιβάδα διπόλων. Στην περίπτωση μεταφοράς μοναδιαίου φορτίου από άπειρη απόσταση στο κενό, μέχρι ένα σημείο στο εσωτερικό της φορτισμένης φάσης, το απαιτούμενο έργο ταυτίζεται με το εσωτερικό δυναμικό Φ . Επομένως στην περίπτωση μεταφοράς ενός mole σωματιδίων (φορτίου $z_i F = z_i e_0 N_A$) το απαιτούμενο έργο θα είναι $z_i F \Phi$. Οπότε το συνολικό έργο, δηλαδή το ηλεκτροχημικό δυναμικό $\tilde{\mu}_i$, θα δίνεται σύμφωνα με τα παραπάνω από την σχέση:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \Phi = \mu_i + z_i F (\Psi + X) \quad (2.8)$$

Πρέπει να τονιστεί ότι ο απόλυτος διαχωρισμός του ηλεκτροχημικού δυναμικού σε χημικό όρο και ηλεκτρικό όρο είναι νοηματικός και ότι στην πράξη μόνο η συνδυασμένη επίδραση των δύο αυτών όρων μπορεί να προσδιοριστεί.

Για την πραγματοποίηση διαδικασιών μεταφοράς των φορτισμένων σωματιδίων i σε ένα υπό εξέταση ηλεκτροχημικό σύστημα, αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση η εμφάνιση κλίσης του ηλεκτροχημικού δυναμικού που θα ισούται με

$$\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial x} = \frac{\partial \mu_i}{\partial x} + z_i \cdot F \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial x} \quad (2.9)$$

Από τη σχέση αυτή προκύπτει ότι η κλίση του ηλεκτροχημικού δυναμικού σε κατεύθυνση κάθετη προς τη διεπιφάνεια ($\partial / \partial x$), ως άθροισμα:

- της κλίσης του χημικού δυναμικού $\partial \mu_i / \partial x$ που αποτελεί την αιτία για την εμφάνιση του φαινομένου της διάχυσης
- της κλίση του ηλεκτρικού δυναμικού $\partial \Phi / \partial x$ που αποτελεί την αιτία για την εμφάνιση του φαινομένου της ιοντικής αγωγής

είναι η συνολική κινητήρια δύναμη για τη μεταφορά φορτισμένων σωματιδίων όταν η διαδικασία περιλαμβάνει διάχυση και αγωγή.

Σε αναλογία το χημικό δυναμικό, το **ηλεκτροχημικό δυναμικό** δίνεται από τη σχέση:

$$\tilde{\mu}_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} \quad (2.10)$$

Όταν όμως υπάρχει ροή σωματιδίων σημαίνει ότι το σύστημα βρίσκεται εκτός ισορροπίας ή αντίστροφα απαραίτητη συνθήκη για την ισορροπία είναι η ανυπαρξία κίνησης κάθε είδους σωματιδίων. Συνεπώς για να βρίσκεται μια διεπιφάνεια σε ισορροπία, οι κλίσεις των ηλεκτροχημικών δυναμικών όλων των σωματιδίων πρέπει να είναι 0 σε διεύθυνση κάθετη προς τη διεπιφάνεια, δηλαδή:

$$\frac{\tilde{\mu}_i}{\partial x} = 0 \quad (2.11)$$

ή για ένα σωματίδιο i μετά από ολοκλήρωση προκύπτει ότι τα ηλεκτροχημικά δυναμικά του σωματιδίου αυτού πρέπει να είναι τα ίδια στις δύο πλευρές της διεπιφάνειας μετάλλου-διαλύματος, δηλαδή:

$$\begin{aligned} (\tilde{\mu}_i)_M &= (\tilde{\mu}_i)_S \\ \Delta \tilde{\mu}_i &= 0 \end{aligned} \quad (2.12)$$

Οι σχέσεις (2.10) και (2.12) δείχνουν ότι η θερμοδυναμική ισορροπία του ηλεκτροχημικού συστήματος μπορεί να εκφραστεί με τη σχέση:

$$\Delta \tilde{G} = 0 \quad (2.13)$$

Η θερμοδυναμική ισορροπία περιλαμβάνει επίσης ελεύθερη ίση και αντίθετη ροή σωματιδίων διαμέσου της διεπιφάνειας. Μια διεπιφάνεια που επιτρέπει μια τέτοια ροή είναι μια μη πολούμενη διεπιφάνεια. Αφού λοιπόν μια μη πολούμενη διεπιφάνεια χαρακτηρίζεται από θερμοδυναμική ισορροπία μπορεί να εφαρμοστεί το αντίστοιχο κριτήριο:

$$\Delta (\tilde{\mu}_i)_{j,SM} = \Delta (\mu_j + z_j F \Phi)_{SM} = 0 \quad (2.14)$$

(Το j συμβολίζει το είδος των φορτισμένων σωματιδίων του διαλύματος που εμπλέκεται στη δράση μεταφοράς φορτίου διαμέσου της διεπιφάνειας ενός μη πολούμενου ηλεκτροδίου. Συνηθίζεται η διεπιφάνεια ή το ηλεκτρόδιο να αναφέρονται ως αντιστρεπτά ως προς τα σωματίδια j .) Τελικά προκύπτει ότι:

$$\Delta \Phi_{SM} = -\frac{1}{z_i \cdot F} \cdot \Delta \mu_{j,SM} \quad (2.15)$$

Η εξίσωση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί όποτε γίνεται αναφορά σε μια μη πολούμενη διεπιφάνεια.

2.3.3 Σχέση ηλεκτρικού έργου και θερμοδυναμικών μεγεθών σε αντιστρεπτά ηλεκτροχημικά συστήματα

Η θερμοδυναμική μελέτη αντιστρεπτών συστημάτων βασίζεται στην εφαρμογή του πρώτου και δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου που εκφράζονται από τις παρακάτω ανεξάρτητες εξισώσεις:

$$U(S,V) = TS - PV \quad (2.16)$$

$$H(S,P) = U + PV \quad (2.17)$$

$$F(T,V) = U - TS \quad (2.18)$$

$$G(T,P) = H - TS \quad (2.19)$$

όπου U η εσωτερική ενέργεια του συστήματος, H η ενθαλπία, F η ελεύθερη ενέργεια (Helmholtz), G, η ελεύθερη ενθαλπία, T η απόλυτη θερμοκρασία, S η εντροπία, P η πίεση και V ο όγκος του συστήματος.

Στην περίπτωση ενός ηλεκτροχημικού συστήματος τα αντίστοιχα μεγέθη περιλαμβάνουν και την ηλεκτρική ενέργεια του συστήματος και επομένως την ενεργειακή του κατάσταση και ορίζονται όπως:

$$\tilde{U} = U + W_{el} \quad (2.20)$$

$$\tilde{F} = F + W_{el} \quad (2.21)$$

$$\tilde{G} = G + W_{el} \quad (2.22)$$

$$\tilde{H} = H + W_{el} \quad (2.23)$$

Στην θεμελιώδη θερμοδυναμική συνήθως γίνεται αναφορά μόνο στο μηχανικό έργο, όπως για παράδειγμα το έργο που εμφανίζεται κατά τη συμπίεση ενός αερίου υπό την επίδραση πίεσης E ($dW = -pdV$) ή κατά την αύξηση μιας διεπιφάνειας κατά το ποσό ΔA υπό την επίδραση διεπιφανειακής τάσης γ ($dW = -\gamma dA$) ή για ανοικτό σύστημα λόγω μεταβολής του αριθμού των mole ενός συστατικού i κατά dn_i ($dW = -\mu_i dn_i$).

Όμως είναι δυνατόν να εμφανιστούν και άλλα είδη έργων. Στην ηλεκτροχημεία μας ενδιαφέρει το ηλεκτρικό έργο, δηλαδή το έργο που παράγεται ή καταναλώνεται όταν ένα ηλεκτρικό φορτίο κινείται υπό την επίδραση μιας διαφοράς ηλεκτρικού δυναμικού ($dW = -\Delta\Phi_{MS} \cdot dq'_M$).

Στην περίπτωση που εξετάζεται ένα σύστημα στο οποίο συμβαίνει μια αντιστρεπτή διαδικασία σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία και όπου γίνεται μηχανικό και ηλεκτρικό έργο, η μεταβολή που επέρχεται στην εσωτερική ενέργεια του συστήματος σύμφωνα με την (2.16) εκφράζεται από τη σχέση:

$$\Delta U = T\Delta S - P\Delta V - W_{el} \quad (2.24)$$

όπου το $T\Delta S = Q$ εκφράζει τη θερμότητα που απορροφάται αντιστρεπτά από το σύστημα, κατά μια απειροστή μεταβολή του συστήματος. Το πρόσημο μείον στο έργο δείχνει ότι το ηλεκτρικό έργο καταναλώνεται από το περιβάλλον. Σε σταθερή πίεση η μεταβολή της ενθαλπίας του συστήματος δίνεται από την:

$$\Delta H_p = \Delta U_p + P\Delta V \quad (2.25)$$

και για σταθερή θερμοκρασία η μεταβολή της ελεύθερης ενθαλπίας από την:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S \quad (2.26)$$

Από τις τρεις τελευταίες σχέσεις προκύπτει ότι:

$$\Delta G_{T,P} = -W_{el} \quad (2.27)$$

Το ηλεκτρικό έργο που καταναλώνεται σε ένα κύκλωμα, όταν υπό την επίδραση του δυναμικού E μια ποσότητα ηλεκτρικού φορτίου q διαρρέει το κύκλωμα είναι:

$$W_{el} = E q$$

Το φορτίο q ισούται με τον αριθμό των ηλεκτρονίων επί το φορτίο του κάθε ηλεκτρονίου.

$$q = z F$$

όπου F η σταθερά του Faraday, δηλαδή το φορτίο ενός mole ηλεκτρονίων. $F = N_A e = 96500Cb$, όπου N_A ο

αριθμός Avogadro. z είναι ο αριθμός των mole των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται. Οπότε:

$$(-)W_{el} = (-)zFE \quad (2.28)$$

Όμως είδαμε ότι $\Delta G_{T,P} = -W_{el}$, οπότε:

$$\Delta G_{T,P} = -zFE_{T,P} \quad (2.29)$$

Αν το E μετριέται σε (V) και το F σε (Cb/mol), το ΔG θα εκφράζεται σε (J/mol). Η παραπάνω εξίσωση δείχνει ότι διαθέτουμε έναν απευθείας τρόπο, δηλαδή τη μέτρηση του δυναμικού, για τον υπολογισμό της ελεύθερης ενθαλπίας του συστήματος χωρίς να χρειάζεται να καταφύγουμε σε μετρήσεις σταθερών ισορροπίας ή μεταβολών ενθαλπίας και εντροπίας, κάτι που συνήθως είναι πολύ δύσκολο και μειωμένης ακρίβειας.

Σύμφωνα με το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, μια αυθόρμητη δράση υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία έχει ως συνέπεια την ελάττωση της ελεύθερης ενθαλπίας του συστήματος. Επομένως, σύμφωνα με την (2.29) αναμένεται ένα θετικό δυναμικό όταν η δράση είναι αυθόρμητη. Ανάλογα προς την (2.24) μπορούν να εκφραστούν και τα υπόλοιπα μεγέθη, δηλαδή:

$$\Delta H = T\Delta S + V\Delta P - W_{el} \quad \text{και} \quad \Delta H_{S,P} = -W_{el} \quad (2.30)$$

$$\Delta F = -S\Delta T - P\Delta V - W_{el} \quad \text{και} \quad \Delta H_{T,V} = -W_{el} \quad (2.31)$$

οπότε εκτός από την (.13) για μια αντιστρεπτή ισοθερμοκρασιακή δράση ισχύει και η σχέση:

$$\Delta F_{T,V} = -zFE_{T,V} \quad (2.32)$$

Όπως είναι γνωστό σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία η μεταβολή της ελεύθερης ενθαλπίας $dG_{T,P}$ σε ένα σύστημα πολλών συστατικών ισούται με:

$$dG_{T,P} = \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} \cdot dn_i = \sum \mu_i \cdot dn_i \quad (2.33)$$

όπου μ_i το χημικό δυναμικό του συστατικού i , n_i ο αριθμός των σωματιδίων του συστατικού i και $n_{i \neq j}$ τα υπόλοιπα εκτός του i συστατικά του συστήματος. Ο συνδυασμός των (2.29) και (2.33) δίνει:

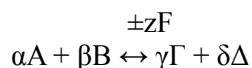
$$-zFdE = \sum \mu_i dn_i \quad (2.34)$$

ή
$$-zFE = \sum \mu_i n_i \quad (2.35)$$

Η εξίσωση (2.35) εκφράζει τη σχέση μεταξύ της ηλεκτρικής ενέργειας ενός συστήματος, της χημικής σύστασης του συστήματος και της χημικής ενέργειας μιας μεταβολής που συμβαίνει στο σύστημα.

2.3.4 Θερμοδυναμική έκφραση δυναμικού ισορροπίας ηλεκτροχημικού συστήματος και εξίσωση Nernst

Για την εύρεση της σχέσης μεταξύ δυναμικού ισορροπίας, E (ή E_{eq}), ενός ηλεκτροχημικού συστήματος (κυψέλης) και της ενεργότητας των ουσιών που παίρνουν μέρος στην συνολική ηλεκτροχημική δράση θα θεωρήσουμε στο υπό εξέταση σύστημα η παρακάτω δράση προχωρά αντιστρεπτά και ισοθερμοκρασιακά:



όπου A,B,Γ,Δ οι ουσίες που παίρνουν μέρος στη δράση και α,β,γ,δ οι στοιχειομετρικοί συντελεστές.
Για σταθερή πίεση σύμφωνα με την (2.29) έχουμε:

$$\Delta G = \sum \mu_i n_i = \sum \mu_i^0 + RT \sum n_i \ln \alpha_i \quad (2.36)$$

όπου n_i ο στοιχειομετρικός αριθμός των συστατικών που κατέχουν το χημικό δυναμικό, μ_i . Οι τιμές του n_i θεωρούνται αρνητικές για τα αντιδρώντα και θετικές για τα προϊόντα της αντίδρασης. Όταν η δράση προχωρά προς τα δεξιά η παραπάνω εξίσωση γίνεται:

$$\Delta G = \sum \mu_i^0 n_i + RT [(\ln \alpha_\Gamma^\gamma + \ln \alpha_\Delta^\delta) - (\ln \alpha_B^\beta + \ln \alpha_A^\alpha)] \quad (2.37)$$

$$\text{ή} \quad \Delta G = \sum \mu_i^0 n_i + RT \ln \frac{\alpha_\Gamma^\gamma \cdot \alpha_\Delta^\delta}{\alpha_B^\beta \alpha_A^\alpha} \quad (2.38)$$

Αν ο λόγος στο λογάριθμο είναι μονάδα, πχ. όταν όλες οι ενεργότητες είναι μονάδα, τότε:

$$\Delta G = \Delta G^0 = \sum \mu_i^0 n_i \quad (2.39)$$

όπου ΔG^0 η πρότυπη ενθαλπία. Σύμφωνα με τη γενική εξίσωση της ισόθερμης χημικής αντίδρασης ισχύει:

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln \prod \alpha_i^{n_i} \quad (2.40)$$

όπου K η σταθερά ισορροπίας της χημικής αντίδρασης σε ορισμένη πίεση και θερμοκρασία. Όταν οι ενεργότητες των συστατικών είναι μονάδα, η παραπάνω εξίσωση γίνεται:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (2.41)$$

Μέσω της (2.29) η (2.38) γίνεται:

$$-zFE_{T,P} = \sum \mu_i^0 n_i + RT \ln \frac{\alpha_\Gamma^\gamma \cdot \alpha_\Delta^\delta}{\alpha_B^\beta \alpha_A^\alpha} \quad (2.42)$$

$$\text{ή} \quad E_{T,P} = \frac{c}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_\Gamma^\gamma \cdot \alpha_\Delta^\delta}{\alpha_B^\beta \alpha_A^\alpha} \quad (2.43)$$

μέσω της (2.39):

$$E_{T,P} = \frac{-\Delta G^0}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_\Gamma^\gamma \cdot \alpha_\Delta^\delta}{\alpha_B^\beta \alpha_A^\alpha} \quad (2.44)$$

μέσω της (2.41):

$$E_{T,P} = \frac{RT \ln K}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_\Gamma^\gamma \cdot \alpha_\Delta^\delta}{\alpha_B^\beta \alpha_A^\alpha} \quad (2.45)$$

Στις τρεις τελευταίες εξισώσεις εισάγουμε τον όρο του **πρότυπου δυναμικού συστήματος ή της κυψέλης**, E^0 , που εκφράζει την τιμή του δυναμικού της κυψέλης όταν οι ενεργότητες των ουσιών που μετέχουν στη δράση ή ο προαναφερθείς λόγος είναι ίσες με τη μονάδα για θερμοκρασία 25°C και πίεση 1atm και ισχύει:

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{zF} = -\frac{\sum \mu_i^0 n_i}{zF} = \frac{RT}{zF} \ln K \quad (2.46)$$

Προκύπτει η εξίσωση Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_{\Gamma}^{\gamma} \cdot \alpha_{\Delta}^{\delta}}{\alpha_{\beta}^{\beta} \alpha_{\alpha}^{\alpha}} \quad (2.47)$$

όπου $R=8.314510\text{J/K mole}$, $F=9.6485309 \cdot 10^4 \text{ j/V mole}$. Έχουμε τη σταθερά Q:

$$Q = \frac{\alpha_{\Gamma}^{\gamma} \cdot \alpha_{\Delta}^{\delta}}{\alpha_{\beta}^{\beta} \alpha_{\alpha}^{\alpha}}$$

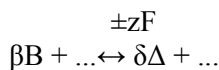
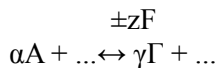
Όταν η εξίσωση του Nernst χρησιμοποιείται για μια κυψέλη που λειτουργεί στους 25°C , πολλές φορές χρησιμοποιούμε το δεκαδικός λογάριθμος αντί του νεπέριου και να εισαχθούν οι τιμές των σταθερών οπότε προκύπτει:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{z} \log \frac{\alpha_{\Gamma}^{\gamma} \cdot \alpha_{\Delta}^{\delta}}{\alpha_{\beta}^{\beta} \alpha_{\alpha}^{\alpha}} \quad (2.48)$$

Ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά ενός ηλεκτροχημικού συστήματος είναι ο διαχωρισμός σε διαφορετικούς χώρους των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται σε αυτό. Η συνολική αντίδραση συνίσταται από δύο μερικές αντιδράσεις, καθεμιά από τις οποίες συμβαίνει στο αντίστοιχο ηλεκτρόδιο. Συνεπώς η ηλεκτρεγερτική δύναμη του ηλεκτροχημικού συστήματος η οποία συνδέεται συγχρόνως με τη μεταβολή της χημικής του ενέργεια κατά την πραγματοποίηση της δράσης, αποτελεί το άθροισμα των δυναμικών των δύο ηλεκτροδίων. Κάθε ένα από τα δυναμικά αυτά αντιστοιχεί στην αλλαγή της χημικής ενέργειας, που συμβαίνει κατά τη διάρκεια της της αντίστοιχης ηλεκτροδιακής δράσης. Δηλαδή:

$$E = E_1 + E_2 \quad (2.49)$$

όπου E_1 και E_2 τα δυναμικά των δύο ηλεκτροδίων. Αν υποθέσουμε ότι οι παρακάτω δράσεις συμβαίνουν στο πρώτο και στο δεύτερο ηλεκτρόδιο αντίστοιχα



η εξίσωση (2.47) μετασχηματίζεται με τη βοήθεια της (2.49) στην :

$$E = E_1 + E_2 = E_1^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_{\Gamma}^{\gamma} \dots}{\alpha_{\alpha}^{\alpha} \dots} + E_2^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_{\Delta}^{\delta} \dots}{\alpha_{\beta}^{\beta} \dots} \quad (2.50)$$

όπου E_1^0, E_2^0 τα πρότυπα ηλεκτροδιακά δυναμικά που όπως αναφέρθηκε αντιστοιχούν στο δυναμικό ενός αντιστρεπτού ηλεκτροδίου όταν η ενεργότητα καθενός από τα συστατικά της ηλεκτροδιακής δράσης είναι μονάδα για πρότυπες συνθήκες. Επομένως, ισχύει:

$$E^0 = E_1^0 + E_2^0 \quad (2.51)$$

Πειραματικά, όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, δεν είναι δυνατό να μετρηθεί το δυναμικό μιας διεπιφάνειας ξεχωριστά, αλλά μόνο ως άθροισμα των ηλεκτροδιακών δυναμικών.

2.4 Η ηλεκτροχημική κυψέλη

Οι ηλεκτροχημικές κυψέλες είναι διατάξεις που αποτελούνται από δύο μέρη. Το κάθε μέρος αποτελείται από ένα αγώγιμο ηλεκτρόδιο, και τον ηλεκτρολύτη (κοινός ή διαφορετικός για κάθε ηλεκτρόδιο). Η **άνοδος** ορίζεται ως το ηλεκτρόδιο στο οποίο λαμβάνει χώρα η οξειδωση, ενώ η **κάθοδος** ως το ηλεκτρόδιο στο οποίο έχουμε αναγωγή. Τα ηλεκτρόδια φτιάχνονται από αρκούντως αγώγιμα υλικά όπως μέταλλα, ημιαγωγοί, γραφίτης, αγώγιμα πολυμερή. Ο **ηλεκτρολύτης** οποίος περιέχει ιόντα τα οποία μπορούν να κινούνται ελεύθερα.

Ένα ηλεκτροχημικό σύστημα μπορεί να έχει ένα ή δύο λουτρά. Στην δεύτερη περίπτωση κάθε λουτρό με το ηλεκτρόδιό του ονομάζεται **μισή-κυψέλη** (half cell) ή **ημιστοιχείο**. Στη δεύτερη περίπτωση τα λουτρά χωρίζονται μεταξύ του είτε με πορώδες (δια)φράγμα είτε συνδέονται μεταξύ τους με ηλεκτρικό σύνδεσμο. Ο ηλεκτρικός σύνδεσμος, δηλαδή ο αγώγιμος δρόμος για να κλείσει το κύκλωμα, ονομάζεται **γέφυρα άλατος** και χρησιμοποιείται για να έχουμε ηλεκτρική επαφή μεταξύ των δύο μισών-κυψελών (ημιστοιχείων) οι οποίες περιέχουν διαφορετικούς ηλεκτρολύτες, για να αποφευχθεί η ανάμιξή τους.

Μια διάταξη που παράγει ηλεκτρικό ρεύμα από την ενέργεια που απελευθερώνεται από μια αυθόρμητη χημική (οξειδοαναγωγική) αντίδραση, είναι μια ηλεκτροχημική κυψέλη που ονομάζεται **γαλβανική** (Galvanic cell ή Voltaic cell), που ονομάστηκε έτσι προς τιμήν των Luigi Galvani και Alessandro Volta, επιστημόνων που πειραματίστηκαν με ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Μια γαλβανική κυψέλη λειτουργεί ως μπαταρία. Μια ηλεκτροχημική κυψέλη που καταναλώνει ηλεκτρική ενέργεια (την οποία παρέχουμε εξωτερικά), για την αποσύνθεση χημικών ουσιών, ονομάζεται **ηλεκτρολυτική**. Όπως θα εξηγήσουμε, σε μια διάταξη που καταναλώνει ενέργεια, η άνοδος είναι θετική, ενώ σε διάταξη που απελευθερώνει ενέργεια, η άνοδος είναι αρνητική. Τα αντίθετα ισχύουν για την κάθοδο.

Ηλεκτρόδια	Διάταξη που καταναλώνει ενέργεια	Διάταξη που απελευθερώνει ενέργεια
Άνοδος	(+)	(-)
Κάθοδος	(-)	(+)

Σε μια **ηλεκτρολυτική** κυψέλη, στην άνοδο, που είναι συνδεδεμένη με το θετικό ακροδέκτη, τα ανιόντα, δηλαδή τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα ωθούνται από τη διαφορά δυναμικού που εφαρμόζουμε να αντιδράσουν και να δώσουν τα ηλεκτρόνια τους (οξειδωση) τα οποία στη συνέχεια ρέουν στο κύκλωμά μας. Στην κάθοδο εφαρμόζουμε αρνητική τάση. Μόνο με επιβαλλόμενο δυναμικό σωστής πολικότητας και επαρκούς πλάτους μπορεί μια ηλεκτρολυτική κυψέλη να αποσυνθέσει μια ουσία, σταθερή ή αδρανή υπό κανονικές συνθήκες, μέσα στο διάλυμα. Η ηλεκτρική ενέργεια που παρέχουμε αναιρεί, δηλαδή αντιστρέφει, μια αυθόρμητη χημική αντίδραση, σε περίπτωση που αυτή μπορεί να υπάρξει στην εκάστοτε κυψέλη.

Σε μια **γαλβανική** κυψέλη (μπαταρία) η άνοδος είναι αρνητική και από αυτήν τα ηλεκτρόνια ωθούνται στο εξωτερικό κύκλωμα. Σε αντίθεση με μια ηλεκτρολυτική κυψέλη, εδώ δεν ρέουν ανιόντα προς την άνοδο. Το ρεύμα που δημιουργείται οφείλεται μόνο στα κατιόντα που απομακρύνονται από αυτήν. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα απομακρύνονται από την άνοδο παρόλο που επειδή είναι αρνητική θα περιμέναμε να τα έλκει. Αυτό συμβαίνει επειδή ο ηλεκτρολύτης προκαλεί διαφορετική *διαφορά δυναμικού ηλεκτροδίου* για το κάθε μέταλλο, και το μέταλλο της ανόδου και της καθόδου διαφέρουν. Η κάθοδος αντίστοιχα είναι θετική και παρέχει ηλεκτρόνια (αναγωγή) στα θετικά φορτισμένα ιόντα που ρέουν προς αυτήν από τον ηλεκτρολύτη. Από την κάθοδο τα ηλεκτρόνια επιστρέφουν στην κυψέλη. Θα περιμέναμε να απωθεί τα κατιόντα αλλά αυτό δεν συμβαίνει λόγω των δυναμικών των ηλεκτροδίων της κυψέλης που εξαρτώνται από τον ηλεκτρολύτη.

Μια επαναφορτιζόμενη μπαταρία κατά τη διάρκεια που εκφορτίζεται λειτουργεί ως γαλβανική κυψέλη (μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική), ενώ κατά τη διάρκεια της φόρτισης ως ηλεκτρολυτική (μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας σε χημική). Το ηλεκτρόδιο που κατά την εκφόρτιση λειτουργεί ως άνοδος, κατά τη φόρτιση λειτουργεί ως κάθοδος. Αντίστοιχα για το δεύτερο ηλεκτρόδιο.

Ηλεκτρόδιο	Αντίδραση
Άνοδος	Οξειδωση
Κάθοδος	Αναγωγή

Ως κάθοδος ορίζεται το ηλεκτρόδιο προς το οποίο ρέουν τα κατιόντα για να αναχθούν, αντιδρώντας με τα ηλεκτρόνια της καθόδου, ενώ ως άνοδος ορίζεται το ηλεκτρόδιο προς το οποίο ρέουν τα ανιόντα για να οξειδωθούν δίνοντας ηλεκτρόνια στην άνοδο. Έτσι το θετικό ρεύμα ρέει από την κάθοδο προς την άνοδο.

Η γαλβανική κυψέλη, μια διάταξη που απελευθερώνει την αποθηκευμένη ενέργεια, χρησιμοποιεί δύο διαφορετικά μεταλλικά ηλεκτρόδια, καθένα μέσα σε διαφορετικό ηλεκτρολύτη όπου θετικά φορτισμένα ιόντα είναι η οξειδωμένη μορφή του μετάλλου του ηλεκτροδίου. Το ένα ηλεκτρόδιο, η άνοδος, θα υποστεί οξείδωση, ενώ το άλλο, η κάθοδος, αναγωγή. Το μέταλλο της ανόδου, καθώς οξειδώνεται, πηγαίνει από κατάσταση οξείδωσης 0 (στέρεη μορφή) σε θετική τιμή και γίνεται ιόν που κινείται στον ηλεκτρολύτη. Στην κάθοδο, τα μεταλλικά ιόντα του διαλύματος του ηλεκτρολύτη θα δεχθούν ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια από την κάθοδο και η κατάσταση οξείδωσής τους θα γίνει 0. Αυτή η διαδικασία συντελεί στη δημιουργία μιας μεταλλικής στρώσης μέσω της ηλεκτρικής εναπόθεσης (electrodeposit) πάνω στην επιφάνεια της καθόδου. Τα δύο ηλεκτρόδια πρέπει να συνδέονται ηλεκτρικά μεταξύ τους, επιτρέποντας στα ηλεκτρόνια να εγκαταλείψουν το μέταλλο της ανόδου και να κινηθούν προς τα ιόντα που βρίσκονται στην επιφάνεια της καθόδου. Η κίνηση αυτή των ηλεκτρονίων είναι ηλεκτρικό ρεύμα, το οποίο μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε. Η γαλβανική κυψέλη, δηλαδή, έχει αποθηκευμένη ενέργεια την οποία απελευθερώνουμε, όπως στην αποφόρτιση μιας μπαταρίας.

Το δυναμικό της γαλβανικής κυψέλης, αναφέρεται και ως **ηλεκτρεγερτική δύναμη, E** (electromotive force ή E_{emf}). Το δυναμικό αυτό είναι το *δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος* και αναφέρεται και ως *δυναμικό ισορροπίας*. Σε αντίθεση με μια γαλβανική κυψέλη που έχει το χαρακτηριστικό της δυναμικό, που εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της, η ηλεκτρολυτική κυψέλη έχει το δυναμικό που της επιβάλλουμε. Η ηλεκτρεγερτική δύναμη ενός γαλβανικού στοιχείου ή το δυναμικό ισορροπίας υπολογίζεται από τη σχέση:

$$E_{\text{κυψέλης}}^0 = E_{\text{αναγωγής}}^0(\text{κάθοδος}) - E_{\text{αναγωγής}}^0(\text{άνοδος}) \quad (2.52)$$

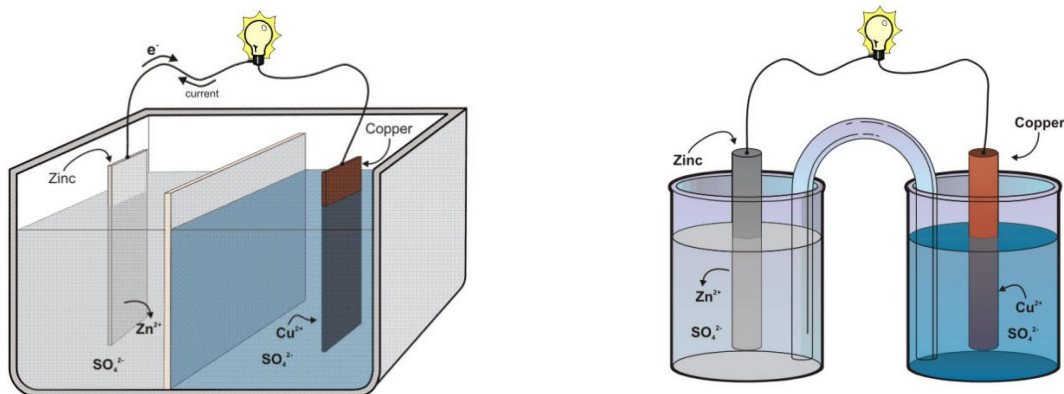
ή

$$E_{\text{κυψέλης}}^0 = E_{\text{αναγωγής}}^0(\text{κάθοδος}) + E_{\text{οξείδωσης}}^0(\text{άνοδος}) \quad (2.53)$$

Αναπαράσταση ηλεκτροχημικού συστήματος

Η αναπαράσταση ενός ηλεκτροχημικού συστήματος μπορεί να γίνει με το διάγραμμα κυψέλης το οποίο γράφεται ως εξής: Στην αρχή γράφεται το υλικό ενός από τα ηλεκτρόδια της κυψέλης, συνήθως της καθόδου, μετά γράφεται το διάλυμα που βρίσκεται σε επαφή με το ηλεκτρόδιο αυτό, στη συνέχεια το διάλυμα που βρίσκεται σε επαφή με το άλλο ηλεκτρόδιο και τέλος το υλικό του δεύτερου ηλεκτροδίου. Τα ηλεκτρόδια χωρίζονται από τα διαλύματά τους με απλές κάθετες γραμμές.

Όσο αφορά στους ηλεκτρολυτικούς συνδέσμους, τα διαλύματα χωρίζονται μεταξύ τους: Σχήμα 2.8. (α) με απλή κάθετη γραμμή όταν δεν υπάρχει πορώδες διάφραγμα οπότε δεν είναι δυνατόν να αγνοηθεί η διαφορά δυναμικού που δημιουργείται από τις δύο πλευρές του διαφράγματος (δυναμικό διάχυσης) Σχήμα. (β) με δύο κάθετες γραμμές όταν τα διαλύματα είναι χωριστά και συνδέονται μεταξύ τους με ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο οπότε δεν αναπτύσσεται δυναμικό διάχυσης, δηλαδή όταν έχουμε γέφυρα άλατος. Εάν το ηλεκτρόδιο ή το διάλυμα περιλαμβάνει δύο ή περισσότερες διαφορετικές ουσίες τότε αυτές χωρίζονται με κόμμα. Παράδειγμα γαλβανικού στοιχείου είναι η κυψέλη Daniell:



Εικόνα 2.8. [25] (α) Πορώδες φράγμα

(β) Γέφυρα άλατος

Μια γαλβανική κυψέλη της οποίας τα ηλεκτρόδια είναι ψευδάργυρος (zinc) και χαλκός (copper) βυθισμένα σε θειικό άλας ψευδαργύρου (zinc sulfate) και θειικό άλας χαλκού (copper sulfate) αντίστοιχα είναι γνωστή ως **κυψέλη Daniell**.

Οι ηλεκτρολύτες της κάθε ημιστοιχείου επιλέγονται έτσι ώστε να μην συμβαίνει άμεση χημική δράση ανάμεσα σε αυτούς και τα ηλεκτρόδια στις συνθήκες λειτουργίας της κυψέλης και να μπορούν, αν είναι δυνατό, να εκπέμπουν ιόντα που εμπεριέχονται στον κάθε ηλεκτρολύτη.

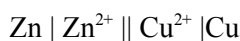
Οι αντιδράσεις κάθε ημιστοιχείου είναι:

Ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου (άνοδος)	$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$
Ηλεκτρόδιο χαλκού (κάθοδος)	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$

Η άνοδος είναι ψευδάργυρος που οξειδώνεται, χάνει ηλεκτρόνια, και σχηματίζει ιόντα ψευδαργύρου μέσα στο διάλυμα. Τα ιόντα χαλκού δέχονται ηλεκτρόνια από το χαλκό του ηλεκτροδίου της καθόδου και αποτίθενται σε αυτήν ηλεκτρικά (ηλεκτροεναπόθεση - electrodeposit). Έχουμε όπως προαναφέραμε μια απλή μπαταρία αφού αυθόρμητα δημιουργεί ροή ηλεκτρικού ρεύματος από την άνοδο στην κάθοδο, μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος. Η αντίδραση μπορεί να *αντιστραφεί αν εφαρμόσουμε εξωτερική τάση*. Αυτό θα προκαλέσει την απόθεση των ιόντων ψευδαργύρου πάνω στην άνοδο και τη δημιουργία ιόντων χαλκού στην περιοχή της καθόδου.

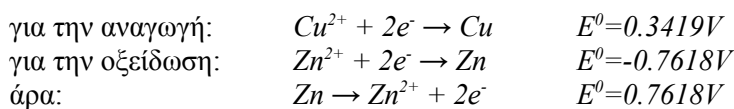
Για να έχουμε ένα ολοκληρωμένο ηλεκτρικό κύκλωμα, πρέπει να υπάρχει ένας ιοντικός αγωγός σύνδεσμος, εκτός αυτού των ηλεκτρονίων. Το απλούστερο είναι να έχουμε ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο (liquid junction). Για να αποφύγουμε να αναμιξούμε τους ηλεκτρολύτες ο σύνδεσμος μπορεί να επιτευχθεί μέσω μιας πορώδους μεμβράνης. Αυτή επιτρέπει την ροή των ιόντων ενώ αποτρέπει την ανάμιξη των ηλεκτρολυτών. Για να εξαλείψουμε ακόμα περισσότερο την ανάμιξη των ηλεκτρολυτών, μπορεί να χρησιμοποιηθεί γέφυρα άλατος (salt bridge) η οποία αποτελείται από κορεσμένο κυλινδρικού σχήματος gel ηλεκτρολύτη σε σχήμα Π, ώστε να συνδέει τις δύο μισές κυψέλες. Καθώς τα αρνητικά φορτισμένα ηλεκτρόνια ρέουν προς μια κατεύθυνση στο κύκλωμα, τα θετικά φορτισμένα μεταλλικά ιόντα ρέουν προς την αντίθετη κατεύθυνση μέσα στον ηλεκτρολύτη.

Το διάγραμμα για μια κυψέλη Daniell είναι:



Αρχικά γράφεται η ανηγμένη μορφή του μετάλλου που θα οξειδωθεί στην άνοδο. Αυτό χωρίζεται με μονή κάθετη γραμμή, η οποία αναπαριστά το όριο μεταξύ των φάσεων / καταστάσεων οξειδωσης, από την οξειδωμένη μορφή του. Η διπλή κάθετη γραμμή αναπαριστά τη γέφυρα άλατος. Τέλος γράφεται η οξειδωμένη μορφή του μετάλλου που θα αναχθεί στην κάθοδο, που χωρίζεται με μονή κάθετη γραμμή από την ανηγμένη μορφή του. Η δράση είπαμε ότι είναι: $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Cu + Zn^{2+}$, όπου το πρότυπο δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου δίνεται από τη διαφορά:

$$E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0$$



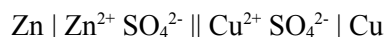
Οπότε για τη δράση: $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$ είναι $E^0 = 1,1037V$

Για την κυψέλη Daniell σε μη-πρότυπες συνθήκες:

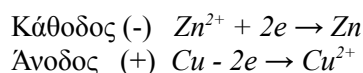
$$E = \left(E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \alpha_{Cu^{2+}} \right) - \left(E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \alpha_{Zn^{2+}} \right) = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha_{Zn^{2+}}}{\alpha_{Cu^{2+}}}$$

2.5 Αντιστρεπτά και μη αντιστρεπτά στοιχεία

Τα γαλβανικά στοιχεία μπορεί να είναι αντιστρεπτά ή μη αντιστρεπτά. *Χημικά αντιστρεπτά* είναι εκείνα τα στοιχεία στα οποία οι ηλεκτροχημικές δράσεις μπορούν να αντιστραφούν όταν εφαρμοστεί στο στοιχείο εξωτερική τάση ίση με την ηλεκτρεγερτική δύναμή του αυξημένη κατά ένα απειροστό μικρό ποσό (overpotential). Η εξίσωση του Nernst χρησιμοποιείται σε αντιστρεπτά στοιχεία. Το γαλβανικό στοιχείο:



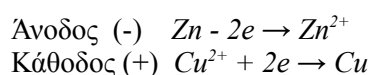
είναι αντιστρεπτό γιατί κατά τη ροή ρεύματος αντίστροφης φοράς γίνεται ηλεκτρόλυση με συνέπεια την απόθεση ψευδαργύρου και τη διάλυση του χαλκού σύμφωνα με τις παρακάτω δράσεις:



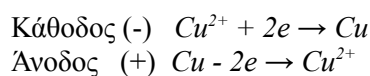
Το στοιχείο:



είναι μη αντιστρεπτό γιατί όταν λειτουργεί ως γαλβανικό στοιχείο γίνονται οι δράσεις:

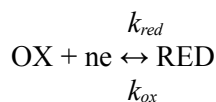


ενώ όταν εφαρμοστεί ρεύμα αντίστροφης φοράς θα προκαλέσει διάλυση του χαλκού στο ηλεκτρόδιο και απόθεση χαλκού στο ηλεκτρόδιο του ψευδαργύρου:



Το δυναμικό ενός αναντιστρεπτού γαλβανικού στοιχείου δεν μπορεί να υπολογιστεί με εφαρμογή του νόμου του Nernst, μπορεί όμως να μετρηθεί πειραματικά.

Η αντιστρεπτότητα σε ηλεκτροχημικά συστήματα σχετίζεται και με το *ρυθμό* με τον οποίο γίνεται η μεταφορά των ηλεκτρονίων ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο προς μελέτη και την ουσία που ανάγεται ή οξειδώνεται στο διάλυμα. Αν η μεταφορά γίνεται με γρήγορο ρυθμό χωρίς σημαντικούς θερμοδυναμικούς φραγμούς, λέγεται *ηλεκτροχημικά αντιστρεπτό*. Στην αντίθετη περίπτωση όπου η μεταφορά των ηλεκτρονίων γίνεται αργά, έχουμε ένα *μη-αντιστρεπτό* στοιχείο. Στην ενδιάμεση κατάσταση, το στοιχείο λέγεται *σχεδόν-αντιστρεπτό* (quasi-reversible). Ας πάρουμε το σύστημα:



όπου έχουμε θεωρήσει τους συντελεστές μεταφοράς ηλεκτρονίων k_{red} και k_{ox} .

Όταν βρισκόμαστε σε ισορροπία, οι δύο συντελεστές είναι ίσοι με k , που εκφράζεται σε cm/s, όταν το εφαρμοζόμενο δυναμικό είναι ίσο με το πρότυπο δυναμικό, E^0 , της κυψέλης. Όταν η τιμή του k είναι μεγάλη, μετά από την εφαρμογή της τάσης, η ισορροπία μεταξύ των OX και RED θα επιτευχθεί σε σύντομο χρόνο.



Οι συντελεστές αλλάζουν καθώς η τιμή του εφαρμοζόμενου δυναμικού απομακρύνεται από την τιμή E^0 .

$$k_{red} = k \exp [-a nF(E - E^0) / RT]$$

$$k_{ox} = k \exp [(1 - a) nF(E - E^0) / RT]$$

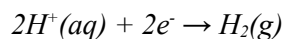
όπου a ο συντελεστής μεταφοράς - παράγοντας συμμετρίας, αδιάστατο μέγεθος με συνήθη τιμή κοντά στο 0,5, κατά το μοντέλο Butler-Volmer [5]. Συμπερασματικά, σε πειράματα που γίνονται σε μικρή χρονική κλίμακα ένα στοιχείο που γενικά είναι αντιστρεπτό, να μην συμπεριφέρεται ως τέτοιο.

2.6 Πρότυπα ηλεκτροδιακά δυναμικά

Για να μετρηθούν τα δυναμικά των διαφόρων ηλεκτροδίων, χρησιμοποιούμε ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου - ΠΗΥ (standard hydrogen electrode - SHE) το δυναμικό του οποίου έχει οριστεί να είναι 0.00V. Το δυναμικό οποιουδήποτε ηλεκτροδίου μπορεί να βρεθεί σε σχέση με το ΠΗΥ, αν φτιάξουμε με τα δύο αυτά μια γαλβανική κυψέλη. Έτσι το δυναμικό της κυψέλης δίνει το άγνωστο δυναμικό του ηλεκτροδίου. Με αυτή τη διαδικασία το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου μπορεί να προσδιοριστεί αν το χρησιμοποιήσουμε με κάποιο άλλο, ως αναφοράς, πλην βέβαια του ΠΗΥ, του οποίου το δυναμικό γνωρίζουμε. Αν και το δεύτερο ηλεκτρόδιο είναι σε κανονικές συνθήκες, τότε το μετρούμενο δυναμικό της κυψέλης καλείται **πρότυπο δυναμικό ηλεκτροδίου** - ΠΔΗ (standard electrode potential - SEP) για το συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο. Το δυναμικό ενός μετάλλου σε σχέση με ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, σε μη-πρότυπες συνθήκες, αλλάζει ανάλογα με τη σύνθεση του ηλεκτρολύτη στον οποίο είναι βυθισμένο το μέταλλο.

2.6.1 Πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου

Το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (ΠΗΥ) βασίζεται στην αντίδραση οξειδοαναγωγής που αντιστοιχεί στο ημιστοιχείο:



Ο όρος “πρότυπο” απαιτεί να έχουμε παροχή φουσαλίδων αέριου υδρογόνου στον ηλεκτρολύτη σε πίεση 1atm και όξινο ηλεκτρολύτη με ενεργότητα H^+ ίση με 1 (συνήθως θεωρούμε $[H^+] = 1\text{mol/L}$). Η αντίδραση αυτή συμβαίνει σε ένα ηλεκτρόδιο επιλευκοχρυσωμένου λευκόχρυσου (platinized platinum). Το ηλεκτρόδιο βυθίζεται σε ένα όξινο διάλυμα και εμφανίζονται φουσαλίδες καθαρού αέριου υδρογόνου. Η συγκέντρωση της αναχθείσας και της οξειδωμένης μορφής μένουν σε αντιστοιχία. Αν η πίεση του αέριου υδρογόνου είναι 1bar τότε η συγκέντρωση του υδρογόνου στο διάλυμα είναι 1mol. Η εξίσωση του Nernst τότε γράφεται:

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}} \quad (2.54)$$

Δεδομένου ότι $E^0 = 0$, $P_{H_2} = 1\text{atm}$, $pH = -\log a_{H^+}$ και για θερμοκρασία 25°C έχουμε:

$$E_{H^+/H_2} = -0.059 \cdot pH \quad (2.55)$$

όπου a_{H^+} είναι η ενεργότητα των ιόντων υδρογόνου, P_{H_2} η μερική πίεση του αέριου υδρογόνου σε pascal (Pa), R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία σε kelvin (K), F η σταθερά του Faraday (φορτίο ανά mole ηλεκτρονίων), $9.6485309 \cdot 10^4 \text{ Cb mol}^{-1}$. Γιατί χρησιμοποιούμε πλατίνα για το ηλεκτρόδιο υδρογόνου:

- είναι αδρανές υλικό, δεν διαβρώνεται
- έχει την ιδιότητα να λειτουργεί ως καταλύτης στην αντίδραση της αναγωγής πρωτονίων (proton reduction)

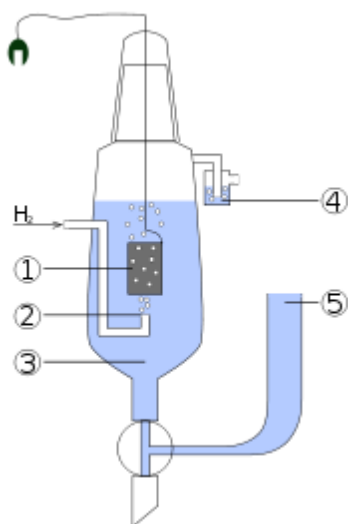
- υψηλή αναπαραγωγιμότητα (reproducibility) του δυναμικού, πόλωση μικρότερη από 10 mV όταν δύο ηλεκτρόδια υδρογόνου καλής κατασκευής συγκρίνονται μεταξύ τους

Συνήθως η επιφάνεια της πλατίνας καλύπτεται με μαύρο του λευκόχρυσου για τους παρακάτω λόγους:

- η ενεργή επιφάνεια (true area) είναι μεγαλύτερη οπότε έχουμε υψηλότερη ηλεκτροδιακή κινητικότητα (electrode kinetics)
- το υλικό του ηλεκτροδίου μπορεί να απορροφήσει υδρογόνο ευκολότερα

Βέβαια και άλλα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή ηλεκτροδίων ίδιας λειτουργίας, όπως για παράδειγμα το ηλεκτρόδιο παλλάδιου-υδρογόνου.

Σχήμα 2.9. [25] Διάγραμμα ενός ΠΗΥ.



1. Ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου (Pt)
2. αέριο υδρογόνο πίεσης 1atm
3. διάλυμα θεικού οξέος ενεργότητας ως προς το κατιόν $H^+ = 1 \text{ mol kg}^{-1}$
4. προστασία από τις παρεμβολές που θα μπορούσε να προκαλέσει το οξυγόνο
5. δοχείο μέσω του οποίου το δεύτερο ημιστοιχείο της γαλβανικής κυψέλης θα συνδεθεί. Αυτό έναν ιοντικό αγωγίμο σύνδεσμο (ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος) προς το ηλεκτρόδιο του οποίου το δυναμικό μας ενδιαφέρει

$$E_{\text{κυψέλης}} = E^0 - E_{\text{καθόδου}} \quad (2.56)$$

$$E_{\text{μετρούμενο} \mid \text{αναφοράς}} = E^0 - E_{\text{αναφοράς}} \quad (2.57)$$

$$E_{\text{μετρούμενο} \mid \text{SHE}} = E^0 \quad (2.58)$$

Παράδειγμα.

Έστω ότι μετράμε 300mV με ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl ως αναφοράς σε κορεσμένο διάλυμα KCl και θέλουμε να βρούμε το δυναμικό σε σχέση με το ΠΗΥ τότε πρέπει να προσθέσουμε 197mV (που είναι το δυναμικό του Ag/AgCl σε σχέση με το ΠΗΥ στις συγκεκριμένες συνθήκες) στην τιμή 300mV.

$$E_{\text{μετρούμενο} \mid \text{αναφοράς}} = E^0 - E_{\text{αναφοράς}}$$

$$300\text{mV} = E^0 - 197\text{mV}$$

$$E_{\text{ηλδ/λου} \mid \text{SHE}} = E^0 = 497\text{mV} - 0\text{mV} = 497\text{mV}$$

Αν θέλουμε να βρούμε το δυναμικό σε σχέση με ένα SCE (που έχει δυναμικό στις συγκεκριμένες συνθήκες ίσο με + 241mV)

$$E_{\text{μετρούμενο} \mid \text{SCE}} = 497\text{mV} - 241\text{mV} = 256\text{mV}.$$

Όσο μεγαλύτερο το πρότυπο δυναμικό αναγωγής, τόσο ευκολότερα ανάγεται μια ουσία, δηλαδή είναι καλύτερος οξειδωτής. Για παράδειγμα το Zn^{2+} το οποίο έχει δυναμικό -0.76V μπορεί να οξειδωθεί από οποιοδήποτε ηλεκτρόδιο του οποίου το SRP είναι μεγαλύτερο του -0.76V , όπως $H^+(0\text{V})$, $Cu^{2+}(0.16\text{V})$, $F_2(2.87\text{V})$, και μπορεί να αναχθεί από οποιοδήποτε ηλεκτρόδιο έχει SRP μικρότερο του -0.76V , όπως

$H_2(-2.23V)$, $Na^+(-2.71V)$, $Li^+(-3.05V)$). Για να προσδιορίσουμε το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου, χρησιμοποιούμε τις τιμές από τους πίνακες του πρότυπου δυναμικού. Οι τιμές αυτές αναφέρονται στο ΠΗΥ. Από σύμβαση για μία κυψέλη, γράφουμε το περισσότερο ηλεκτραρνητικό ηλεκτρόδιο, πρώτα, δηλαδή αριστερά. Έτσι,

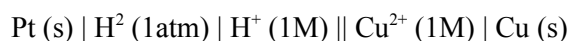
$$E = E_{\deltaεξίου} - E_{ριστερού} = E_{\text{περισσότερο ηλεκτροθετικό}} - E_{\text{λιγότερο ηλεκτροθετικό}} \quad (2.59)$$

Στην πραγματικότητα το ΠΗΥ μπορεί να λειτουργήσει εξίσου ως άνοδος ή ως κάθοδος, ανάλογα με το σχετικό δυναμικό αναγωγής/οξειδωσης του άλλου ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη. Η πολικότητα του πρότυπου δυναμικού ηλεκτροδίου παρέχει πληροφορία όσο αφορά το σχετικό δυναμικό αναγωγής του ηλεκτροδίου ως προς το ΠΗΥ. Αν έχει θετικό δυναμικό ως προς το ΠΗΥ, τότε αυτό σημαίνει ότι είναι καθοδικό ηλεκτρόδιο και ωθεί το ΠΗΥ να λειτουργήσει ως άνοδος (πχ. Cu σε υδατικό διάλυμα $CuSO_4$ με πρότυπο δυναμικό ηλεκτροδίου στα 0.337 V). Αντίστοιχα αν το δυναμικό είναι αρνητικό σε σχέση με αυτό του ΠΗΥ έχουμε πιο οξειδωτικό ηλεκτρόδιο (όπως πχ. το Zn στο $ZnSO_4$ όπου το πρότυπο δυναμικό ηλεκτροδίου είναι -0.763 V).

Το δυναμικό οξειδωσης ενός ηλεκτροδίου είναι απλώς το αρνητικό του δυναμικού αναγωγής. Το πρότυπο δυναμικό ηλεκτροδίου μιας κυψέλης μπορεί να προσδιοριστεί από τα πρότυπα δυναμικά των δυο ηλεκτροδίων (αναφέρονται και ως δυναμικά ημιστοιχείου - half cell potentials), προσθέτοντάς τα αλγεβρικά. Το μικρότερο θα είναι η άνοδος και θα υποστεί οξείδωση. Έχουμε ήδη αναφέρει ότι:

$$E_{\text{κυψέλης}}^0 = E_{\text{αναγωγής}}^0(\text{κάθοδος}) - E_{\text{αναγωγής}}^0(\text{άνοδος}) = E_{\text{αναγωγής}}^0(\text{κάθοδος}) + E_{\text{οξειδωσης}}^0(\text{άνοδος})$$

Για παράδειγμα, για το πρότυπο δυναμικό ενός ηλεκτροδίου χαλκού έχουμε:



Σε πρότυπες συνθήκες, δυναμικό της κυψέλης είναι 0.34V. Αφού ορίσαμε το δυναμικό του ΠΗΥ ίσο με 0, ο χαλκός θα είναι κάθοδος. Άρα

$$E_{\text{κυψέλης}} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{H^+/H_2}^0 \quad \text{ή}$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0.34V$$

Σημείωση: Το δυναμικό των γαλβανικών στοιχείων είναι πάντα θετικό. Οπότε σύμφωνα με τη σχέση:

$$\Delta G = -zFE,$$

στην περίπτωση αυτή $\Delta G < 0$ κάτι που υποδηλώνει αυθόρμητη αντίδραση στην κυψέλη.

2.7 Είδη ηλεκτροδίων

Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται ανήκουν σε διάφορους τύπους. Θα αναφερθούμε συνοπτικά σε ορισμένους από αυτούς.

Ηλεκτρόδια πρώτου είδους. Ως ηλεκτρόδια πρώτου είδους χαρακτηρίζονται εκείνα στα οποία γίνεται μεταφορά των ιόντων του ηλεκτροδίου προς το διάλυμα ή αντίστροφα και των οποίων το δυναμικό εξαρτάται μόνο από την ενεργότητα των ιόντων που δέχονται ή δίνουν ηλεκτρόνια. Έχουμε για παράδειγμα, τα ηλεκτρόδια Μετάλλων – ιόντων μετάλλων. Τα ηλεκτρόδια αυτού του είδους παριστάνονται σχηματικά M^{z+}/M , και η αντίστοιχη ηλεκτροδιακή δράση είναι:



Το δυναμικό δίνεται από τη σχέση:

$$E_{M^{z+}/M} = E_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_{M^{z+}}}{\alpha_M} \quad \text{και εφόσον } \alpha_M=1, \quad (2.60)$$

$$E_{M^{z+}/M} = E_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \alpha_{M^{z+}}$$

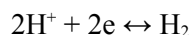
Από την παραπάνω εξίσωση φαίνεται ότι το δυναμικό των ηλεκτροδίων αυτών επηρεάζεται μόνο από την ενεργότητα ενός είδους ιόντων των M^{z+} , τα οποία ονομάζονται ιόντα προσδιορισμού του δυναμικού.

Ανάλογα ισχύουν για την περίπτωση όπου έχουμε μη-μεταλλικά ηλεκτρόδια. Ουσιαστικά είναι η ίδια περίπτωση με την προηγούμενη με τη διαφορά ότι το ηλεκτρόδιο είναι κάποιο αμέταλλο και στο διάλυμα υπάρχουν ιόντα του αμέταλλου.

Ηλεκτρόδια αερίων. Το ηλεκτρόδιο αερίου συνίσταται από ένα μεταλλικό αγωγό σε ταυτόχρονη επαφή με το αντίστοιχο αέριο και το διάλυμα που περιέχει ιόντα του αερίου αυτού. Ο μεταλλικός αγωγός παρέχει ηλεκτρική επαφή μεταξύ αερίου και διαλύματος και συγχρόνως λειτουργεί ως υψηλής ενεργότητας καταλύτης για την αντίδραση του αερίου και των ιόντων του στο διάλυμα. Ο αγωγός αυτός πρέπει να είναι αδρανής ως προς οποιαδήποτε άλλη δράση και να έχει μεγάλη επιφάνεια επάνω στην οποία πραγματοποιείται η αντιστρεπτή δράση μετατροπής του αερίου στην ιοντική του κατάσταση. Ένας τέτοιος αγωγός είναι το ηλεκτρόδιο του λευκόχρυσου, Pt. Προκειμένου η επιφάνεια του λευκόχρυσου να γίνει όσο το δυνατόν μεγαλύτερη, αυτή καλύπτεται με ηλεκτρολυτικά με λεπτή σκόνη λευκόχρυσου, το μαύρο του λευκόχρυσου, και τότε το ηλεκτρόδιο ονομάζεται *ηλεκτρόδιο επιλευκοχρυσωμένου λευκόχρυσου*. Γενικά τα ηλεκτρόδια αερίων είναι πολύ ευαίσθητα σε οποιαδήποτε αλλαγή της κατάστασης της επιλευκοχρυσωμένης επιφάνειας.

Τα ηλεκτρόδια υδρογόνου (H^+/H_2 , Pt), οξυγόνου (OH^-/O_2 , Pt), και χλωρίου (Cl^-/Cl_2 , Pt) είναι τα περισσότερο συνηθισμένα αυτού του είδους.

Η δράση του ημιστοιχείου στο **ηλεκτρόδιο υδρογόνου** είναι:



και το αντίστοιχο δυναμικό είναι:

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \log \frac{\alpha_{H^+}^2}{P_{H_2}} \quad (2.61)$$

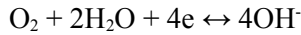
Δεδομένου ότι το πρότυπο δυναμικό είναι ίσο με 0 εξ ορισμού, η πίεση είναι 1atm, και $pH = -\log \alpha_{H^+}$ προκύπτει για θερμοκρασία 25°C η σχέση:

$$E_{H^+/H_2} = -0,059 \text{ pH} \quad (2.62)$$

Οπότε, με μέτρηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου υδρογόνου προσδιορίζεται άμεσα η τιμή του pH του διαλύματος. Για το σκοπό αυτό βυθίζεται στο προς μέτρηση διάλυμα εκτός του ηλεκτροδίου υδρογόνου και άλλο ηλεκτρόδιο αναφοράς γνωστού δυναμικού, E_{ref} , ως προς το ΠΗΥ και δημιουργείται μια κυψέλη. Αν E είναι το μετρούμενο δυναμικό της, pH το προκύπτει:

$$\text{pH} = \frac{-E_{ref} - E}{0,059} \quad (2.63)$$

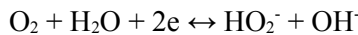
Στο **ηλεκτρόδιο οξυγόνου** πραγματοποιείται η δράση:



και το δυναμικό του είναι

$$E_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = 0,401 - 0,059 \log \alpha_{\text{OH}^-} \quad (2.64)$$

Στην πράξη είναι πολύ δύσκολο να κατασκευαστεί ένα τέτοιο ηλεκτρόδιο που να ικανοποιεί την παραπάνω εξίσωση, αφού το οξυγόνο έχει την τάση να οξειδώνει τα μέταλλα, ακόμα και τον λευκόχρυσο, με συνέπεια το σύστημα να συμπεριφέρεται σαν ηλεκτρόδιο δευτέρου είδους, δηλαδή μετάλλου-οξειδίου του μετάλλου. Η αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου, μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι η παρακάτω:



οπότε το δυναμικό του δίνεται από τη σχέση:

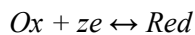
$$E_{\text{HO}_2^-, \text{OH}^-/\text{O}_2} = E_{\text{HO}_2^-, \text{OH}^-/\text{O}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{\alpha_{\text{HO}_2^-} \cdot \alpha_{\text{OH}^-}} \quad (2.65)$$

Δεδομένου ότι $E_{\text{HO}_2^-, \text{OH}^-/\text{O}_2}^0 = 0,706 \text{ V}$ και αν έχουμε πρότυπες συνθήκες, δηλαδή $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ και θερμοκρασία 25°C , τότε:

$$E_{\text{HO}_2^-, \text{OH}^-/\text{O}_2} = 0,706 - \frac{RT}{2F} \ln \alpha_{\text{HO}_2^-} \cdot \alpha_{\text{OH}^-} \quad (2.66)$$

Οι δύο παραπάνω εξισώσεις διαφέρουν και αυτός είναι ο λόγος που οι πραγματικές τιμές του δυναμικού του ηλεκτροδίου οξυγόνου διαφέρουν από αυτές που προβλέπει η θεωρία.

Ηλεκτρόδια οξειδοαναγωγής. Ένα τέτοιο ηλεκτρόδιο αποτελείται από ένα **αδρανές** μέταλλο, δηλαδή μη μεταβαλλόμενο κατά τη λειτουργία του συστήματος, βυθισμένο σε διάλυμα που περιέχει μείγμα ιόντων του ίδιου στοιχείου σε διαφορετική στάθμη οξείδωσης. Μια απλή περίπτωση είναι πλάκα λευκόχρυσου βυθισμένη σε ένα διάλυμα FeCl_2 και FeCl_3 . Η ηλεκτροδιακή δράση είναι:



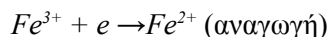
και το δυναμικό δίνεται από την:

$$E_{\text{Red, Ox/Pt}} = E_{\text{Red, Ox/Pt}}^0 + 2,3 \frac{RT}{zF} \log \frac{\alpha_{\text{Ox}}}{\alpha_{\text{Red}}} \quad (2.67)$$

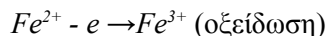
Το ηλεκτρόδιο οξειδοαναγωγής διαφέρει από τα υπόλοιπα στο ότι τα προϊόντα της αντίδρασης μένουν στο διάλυμα και όχι πάνω στο ηλεκτρόδιο.

Στο προαναφερθέν παράδειγμα τα ηλεκτρόνια του λευκόχρυσου θα αποσπαστούν από το μέταλλο

και θα αντιδράσουν με τον τρισθενή σίδηρο:



οπότε το μέταλλο του ηλεκτροδίου θα φορτιστεί θετικά και θα έλκει ανιόντα από το διάλυμα. Η δράση προς την κατεύθυνση αυτή θα συνεχιστεί μέχρι μια ορισμένη τιμή θετικής φόρτισης του ηλεκτροδίου και πέρα από την τιμή αυτή η αναγωγική δράση σταματά και γίνεται οξειδωτική δράση του Fe^{2+} προς τον Fe^{3+} , δηλαδή:



με δέσμευση του ηλεκτρονίου που απομακρύνεται από τον Fe^{2+} από το μέταλλο του λευκόχρυσου. Αποτέλεσμα της κατάστασης αυτής είναι η επίτευξη μόνιμης κατάστασης οξειδοαναγωγικής ισορροπίας και ο σχηματισμός διπλοστοιβάδας στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου με καθορισμένο δυναμικό. Το δυναμικό αυτό εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ιόντων Fe^{2+} και Fe^{3+} και δίνεται από τη σχέση:

$$E_{Fe^{2+}, Fe^{3+}/Pt} = E_{Fe^{2+}, Fe^{3+}/Pt}^0 + 2,3 \frac{RT}{F} \log \frac{\alpha_{Fe^{3+}}}{\alpha_{Fe^{2+}}}$$

Εάν σε ένα διάλυμα που βυθίζεται ένα μέταλλο M, αυτό το μέταλλο υπάρχει διαλυμένο και υπό μορφή ιόντων που έχουν δύο διαφορετικές στάθμες οξείδωσης, μια υψηλή, M^{h+} , και μια χαμηλή, M^{l+} , τότε μπορούν να σχηματιστούν δύο ηλεκτρόδια πρώτου είδους, τα M^{h+}/M και M^{l+}/M , και ένα ηλεκτρόδιο οξειδοαναγωγής, $M^{l+}, M^{h+}/M$. Για τα πρότυπα δυναμικά ισχύει η παρακάτω σχέση (Luther):

$$hE_{M^{h+}/M}^0 = lE_{M^{l+}/M}^0 + (h-l)E_{M^{l+}, M^{h+}/M}^0 \quad (2.68)$$

2.8 Είδη γαλβανικών στοιχείων

Είδαμε ότι οι ηλεκτροχημικοί μηχανισμοί στα γαλβανικά στοιχεία απαιτούν $\Delta G_{ολ}$ ή $\Delta \mu_{ολ} < 0$. Τα γαλβανικά στοιχεία ταξινομούνται σύμφωνα με το είδος της ηλεκτροδιακής δράσης που πραγματοποιείται σε αυτά. Γενικά διακρίνονται σε τρεις τύπους:

- τα φυσικά γαλβανικά στοιχεία
- τα στοιχεία συγκέντρωσης
- τα χημικά γαλβανικά στοιχεία

Τα φυσικά γαλβανικά στοιχεία αποτελούνται από δύο όμοια ηλεκτρόδια που διαφέρουν μόνο ως προς τις φυσικές τους ιδιότητες και στα οποία πραγματοποιείται η ηλεκτροδιακή δράση. Τα στοιχεία συγκέντρωσης αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια των οποίων οι φυσικές ιδιότητες, η χημική σύσταση και το είδος της ηλεκτροδιακής δράσης ταυτίζονται. Διαφέρουν μόνο ως προς τις ενεργότητες των ουσιών που παίρνουν μέρος σε καθεμιά από τις ηλεκτροδιακές δράσεις. Πηγή της ενέργειας στην περίπτωση αυτή είναι η ενέργεια μεταφοράς από την υψηλότερη ενεργότητα σε χαμηλότερη. Στα χημικά στοιχεία τα ηλεκτρόδια μπορούν να διαφέρουν ως προς τις φυσικές και χημικές ιδιότητες. Πηγή ηλεκτρικής ενέργειας είναι εδώ οι χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε αυτά.

2.9 Ηλεκτροδιακές σειρές

Η ροή ηλεκτρικού ρεύματος στη διεπιφάνεια μετάλλου-ηλεκτρολύτη σχετίζεται με τις διαφορές στο δυναμικό. Κάθε ηλεκτροχημική αντίδραση χαρακτηρίζεται από το ηλεκτροδιακό δυναμικό, το οποίο μετράμε σε σχέση με ένα ΠΗΥ. Τα μέταλλα μπορούν να διαταχθούν ανάλογα με το δυναμικό που αναπτύσσουν σε ένα δεδομένο διάλυμα.

2.9.1 Nernst Series

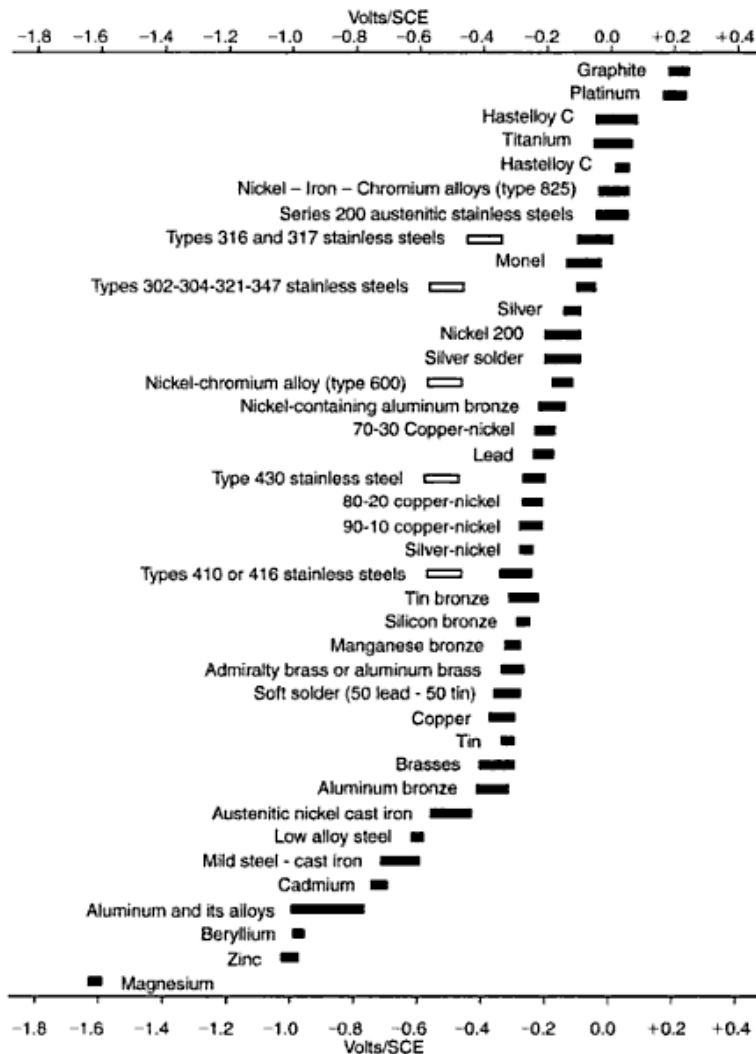
Σε πρότυπες συνθήκες το δυναμικό για τα διάφορα μέταλλα φαίνεται στον πίνακα (Nernst series). Αν οι συνθήκες αλλάζουν οι τιμές αυτές μεταβάλλονται σε μεγάλο ή μικρό βαθμό. Η ηλεκτροδιακή σειρά με βάση την ηλεκτρεγερτική δύναμη σε πρότυπες συνθήκες πρέπει να θεωρείται απλά ως ένδειξη τις σχετικής συμπεριφοράς των μετάλλων. Σε υδάτινα διαλύματα για παράδειγμα όπου ενδιαφέρει η συμπεριφορά των μετάλλων ως προς τη διάβρωση χρησιμοποιούνται άλλες ηλεκτροδιακές σειρές. Γενικά, όσο χαμηλότερα βρίσκεται ένα μέταλλο στη σειρά, τόσο περισσότερο δραστικό είναι και άρα περισσότερο επιρρεπές στη διάβρωση. Αντίθετα, μέταλλα κοντύτερα στη κορυφή είναι πιο αδρανή και άρα αντιστέκονται στη διάβρωση. Για δύο μέταλλα που απαρτίζουν μια (γαλβανική) κυψέλη η άνοδος θα είναι το πιο δραστικό μέταλλο (βασικό μέταλλο).

Electrode		Potential in volts with respect to the standard hydrogen electrode
Noble end		
Gold	$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3 e$	+ 1.42
Platinum	$\text{Pt} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 2 e$	+ 1.20
Silver	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^{+} + e$	+ 0.80
Mercury	$\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2 e$	+ 0.79
Oxygen	$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 e \rightleftharpoons 4 \text{OH}^{-}$	+ 0.40
Copper	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 e$	+ 0.34
Hydrogen	$2 \text{H}^{+} + 2 e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0
Lead	$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 e$	- 0.13
Tin	$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2 e$	- 0.14
Nickel	$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2 e$	- 0.23
Cobalt	$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2 e$	- 0.30
Cadmium	$\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2 e$	- 0.40
Iron	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 e$	- 0.44
Chromium	$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3 e$	- 0.60
Zinc	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 e$	- 0.76
Aluminum	$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3 e$	- 1.66
Magnesium	$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2 e$	- 2.34
Base (active) end		

Πίνακας 2.1. Nernst series [6].

2.9.2 Galvanic Series

Το δυναμικό ενός μετάλλου βυθισμένου σε ένα διάλυμα διαφέρει ανάλογα με τη σύνθεση του διαλύματος αυτού, αλλά και από την κατάσταση του μετάλλου (ενεργή ή παθητική). Σε μη-πρότυπες συνθήκες και ιδιαίτερα σε περιβάλλον όπως είναι το θαλασσινό νερό, είναι χρήσιμη για την πρόβλεψη της διάβρωσης η διάταξη των μετάλλων η γνώση του δυναμικού. Στην περίπτωση αυτή έχουμε τη διάταξη Galvanic series. Όταν δύο μέταλλα βρίσκονται σε επαφή σε τέτοιο περιβάλλον, η διάβρωση του μετάλλου που βρίσκεται χαμηλότερα θα είναι γρηγορότερη.

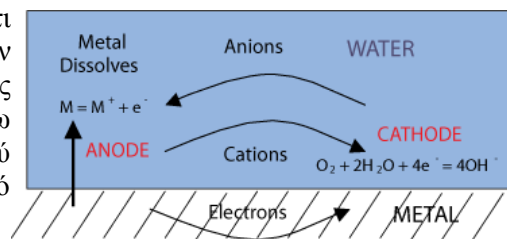


Διάγραμμα 2.2. Galvanic Series [6].

Στην περίπτωση υδάτινων διαλυμάτων προτιμάται συνήθως η έκφραση του ηλεκτροδιακού δυναμικού ως προς ένα ηλεκτρόδιο καλομέλανα. (SCE), του οποίου το δυναμικό είναι 0.241V σε σχέση με ένα ΠΗΥ.

Το θαλασσινό νερό είναι ένα σύμπλοκο μέσο. Όσο αφορά στη διάβρωση σε θαλασσινό περιβάλλον, έχουμε διάφορους παράγοντες. Η υψηλή αλμυρότητα οδηγεί σε υψηλή αγωγιμότητα, η οποία διευκολύνει την γαλβανική επαφή, τη δημιουργία ενός γαλβανικού ζεύγους. Η αγωγιμότητα δεν ελέγχει το ρεύμα που τη διάβρωση. Το οξυγόνο, παίζει σημαντικό ρόλο στη διάβρωση. Στο θαλασσινό νερό η συνηθέστερη καθοδική αντίδραση είναι η αναγωγή του οξυγόνου προς δημιουργία ιόντων υδροξυλίου. Αύξηση στη συγκέντρωση του οξυγόνου αυξάνει τη διάβρωση.

Για την διάβρωση στα υδάτινα συστήματα, είδαμε ότι αυτή εξαρτάται από το δυναμικό και το pH. Όπως φαίνεται στην εικόνα, ο σχηματισμός γαλβανικής κυψέλης είναι δυνατός ανάμεσα σε δύο μέταλλα σε φυσική επαφή ή ηλεκτρική μέσω ενός ηλεκτρολύτη. Όταν τη αναπτυσσόμενη διαφορά δυναμικού είναι επαρκής η αναγωγή του οξυγόνου είναι εφικτή. Αυτό συνήθως αποτελεί αιτία διάβρωσης.



Εικόνα 2.10. Μηχανισμός διάβρωσης. [30]

2.10 Διαγράμματα Pourbaix και διάβρωση

Σε υδάτινα διαλύματα, η θέση των ηλεκτροδίων σε σχέση με το ηλεκτρόδιο υδρογόνου (H^+/H_2 , Pt) και οξυγόνου (OH^-/O_2 , Pt) αποκτά ιδιαίτερη σημασία. Σε όλα τα ηλεκτρόδια με ηλεκτροδιακό δυναμικό περισσότερο αρνητικό από το ηλεκτρόδιο του υδρογόνου είναι θερμοδυναμικά ασταθή σε υδάτινα διαλύματα. Οι αντιδράσεις προχωρούν αυθόρμητα με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας περισσότερο οξειδωμένης μορφής των ουσιών αυτών και την ταυτόχρονη αποσύνθεση του νερού με έκλυση αερίου υδρογόνου. Ακόμα, όλα τα ηλεκτρόδια με δυναμικό περισσότερο θετικό από το δυναμικό ισορροπίας του ηλεκτροδίου οξυγόνου, είναι θερμοδυναμικά ασταθή και αποσυνθέτουν το νερό με ταυτόχρονη έκλυση αερίου οξυγόνου.

Προκειμένου να εκτιμηθεί η θερμοδυναμική σταθερότητα των ηλεκτροδίων στα υδάτινα διαλύματα και να γίνει μια πρόβλεψη για διάβρωση, μη-προσβολή ή παθητικοποίηση του μετάλλου, χρησιμοποιούνται τα διαγράμματα δυναμικού-pH, τα διαγράμματα Pourbaix.

Στο σχήμα 2.11 παρουσιάζεται ένα απλουστευμένο διάγραμμα για τον ψευδάργυρο στο νερό. Τα διαγράμματα κατασκευάζονται για διάφορες συγκεντρώσεις διαλυμένου μετάλλου. Οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τα θεωρητικά όρια σταθερότητας του νερού.

Το πάνω όριο (b) δείχνει σε ποιες συνθήκες μπορεί να εκλυθεί οξυγόνο πάνω σε μια άνοδο και το κάτω όριο (a) δείχνει σε ποιες συνθήκες μπορεί να εκλυθεί υδρογόνο σε μια κάθοδο.

Η πάνω γραμμή έχει εξίσωση όπως προκύπτει να εφαρμογή του νόμου Nernst για την αντίδραση $O_2 + 4H^+ + 4e \leftrightarrow 2H_2O$:

$$E_b = 1,223 - 0,059pH \quad (2.69\alpha)$$

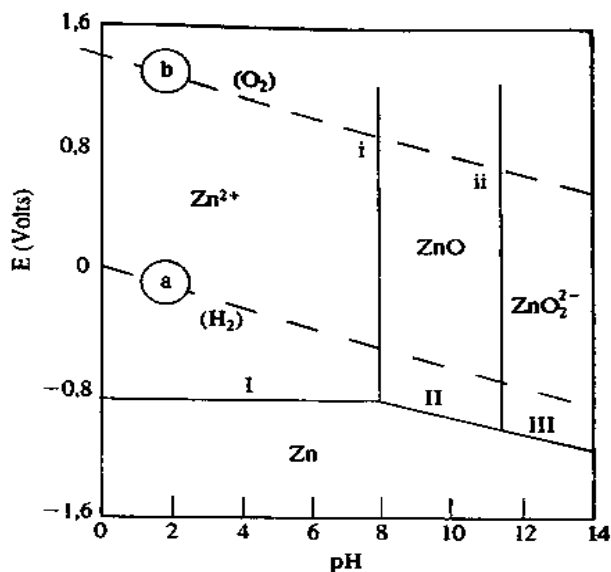
ενώ τη κάτω γραμμή που αντιπροσωπεύει την αντίδραση $2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2$:

$$E_a = -0,059pH \quad (2.69\beta)$$

Οι εξισώσεις μπορεί να διαφέρουν αν στο διάλυμα βρίσκονται αναγωγείς όπως CrO_4^{2-} .

Μεταξύ των δύο αυτών γραμμών το νερό είναι σταθερό, οπότε αυτή η περιοχή είναι η σημαντική για τις υδατικές δράσεις. Στην πράξη η περιοχή σταθερότητας του νερού είναι συνήθως μεγαλύτερη από αυτήν του διαγράμματος, γιατί στα περισσότερα μέταλλα δεν αποσυντίθεται το νερό τόσο εύκολα όσο στην επιφάνεια του λευκόχρυσου.

Με εφαρμογή του νόμου του Nernst για τις αντιδράσεις των δύο ηλεκτροδίων, προκύπτει ότι όσο το pH του διαλύματος ελαττώνεται, τόσο το δυναμικό της καθοδικής δράσης (πάνω γραμμή) μετατοπίζεται ηλεκτροθετικότερα. Αντίστοιχα, ισχύουν για την κάτω γραμμή. Οι δράσεις έχουν την ίδια κλίση (59,1mV/μονάδα ενεργότητας), οπότε οι γραμμές είναι παράλληλες. Οι δράσεις αυτές είναι ανεξάρτητες από

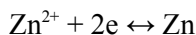


Σχήμα 2.11 Διάγραμμα Pourbaix για τον ψευδάργυρο. [3]

τις επιφάνειες στις οποίες συμβαίνουν, με αποτέλεσμα οι γραμμές αυτές να εμφανίζονται σε όλα τα διαγράμματα Pourbaix.

Εκτός των ορίων σταθερότητας του νερού, έχουμε τρεις ακόμα τύπους γραμμών.

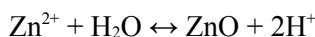
Οριζόντιες γραμμές ανεξάρτητες του pH. Στην περίπτωση αυτή η ισορροπία δεν περιλαμβάνει ιόντα υδρογόνου. Για παράδειγμα το όριο μεταξύ των περιοχών Zn και Zn^{2+} (γραμμή I) δίνεται από την οξειδοαναγωγική ισορροπία



για την οποία η εξίσωση Nernst δίνει

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0,059}{2} \log(\alpha_{Zn^{2+}}) \quad (2.70)$$

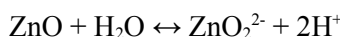
Κάθετες γραμμές που δεν αντιστοιχούν σε οξειδώσεις και αναγωγές, αλλά σε χημικές ισορροπίες, δηλαδή χωρίς την ανταλλαγή ηλεκτρονίων. Για παράδειγμα, το όριο μεταξύ των περιοχών Zn^{2+} και ZnO (γραμμή i στο pH = 8,3) δείχνει την ισορροπία



της οποίας η σταθερά ισορροπία δίνεται από την:

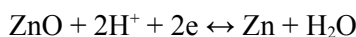
$$K = \frac{\alpha_{H^+}^2}{\alpha_{Zn^{2+}}} \quad \text{ή} \quad \log K = -2pH - \log(\alpha_{Zn^{2+}}) \quad (2.71)$$

Στην ίδια κατηγορία ανήκει και η γραμμή ii, στο pH = 11,9, που δείχνει την ισορροπία:



με $K = \alpha_{ZnO_2^{2-}} \cdot \alpha_{H^+}^2$, οπότε $\log K = -2pH + \log \alpha_{ZnO_2^{2-}}$ (2.72)

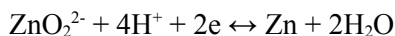
Κεκλιμένες γραμμές για ισορροπίες που περιλαμβάνουν και υδρογονοκατιόντα και ηλεκτρόνια. Για παράδειγμα οι γραμμές II και III. Οι γραμμές αυτές δείχνουν μικτές ισορροπίες δηλαδή ηλεκτροχημικές δράσεις (ανταλλαγή ηλεκτρονίων) που εξαρτώνται από το pH. Έτσι για τη γραμμή II ισχύει η μικτή ισορροπία



για την οποία η εξίσωση του Nernst είναι:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \log(\alpha_{H^+}^2) = E^0 - 0,059 pH \quad (2.73)$$

και για την γραμμή III η μικτή ισορροπία:



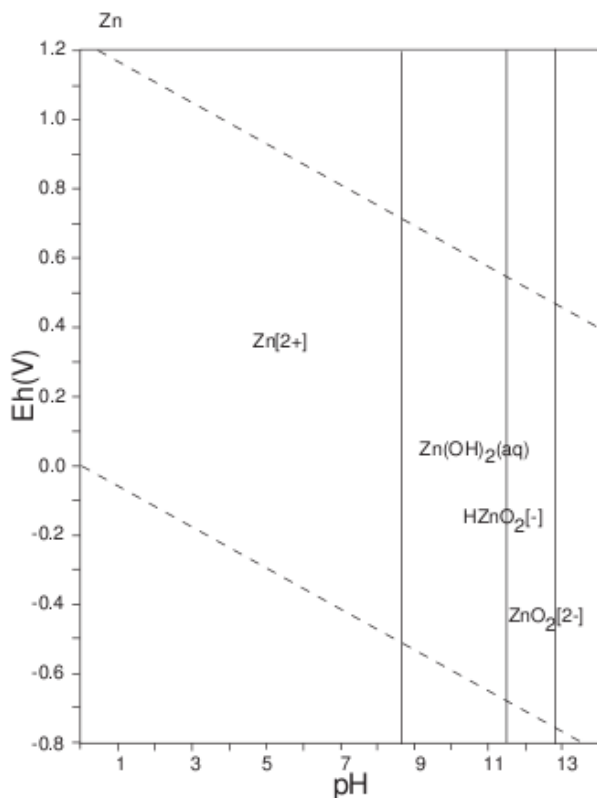
έχει εξίσωση Nernst:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \log \alpha_{H^+}^4 \cdot \alpha_{ZnO_2^{2-}} = E^0 - 0,118 pH + 0,0295 \log \alpha_{ZnO_2^{2-}} \quad (2.74)$$

Τα διαγράμματα Pourbaix μπορούν να βοηθήσουν στην διερεύνηση προβλημάτων διάβρωσης μέσω των τριών ζωνών.

- Τη ζώνη της **μη-προσβολής**, όπου το μέταλλο είναι σε θερμοδυναμικά σταθερή φάση, οπότε δεν διαβρώνεται.
- Τη ζώνη της **διάβρωσης** όπου οι πιο σταθερές θερμοδυναμικά φάσεις είναι διαλυτά προϊόντα διάβρωσης, πχ. Zn^{2+} σε όξινες περιοχές και ZnO_2^{2-} σε αλκαλικές περιοχές).
- Τις ζώνες **παθητικοποίησης** όπου «πιο σταθερές είναι ενώσεις που είναι αδιάλυτα προϊόντα της διάβρωσης, δηλαδή οξειδία και υδροξειδία όπου επικαλύπτουν την επιφάνεια του μετάλλου σταματώντας την περαιτέρω διάβρωση.

Ένα πιο ακριβές διάγραμμα για τον ψευδάργυρο φαίνεται παρακάτω:



Σχήμα 2.12. Διάγραμμα Pourbaix για τον ψευδάργυρο. [7]

Παρακάτω παρουσιάζονται οι δράσεις και οι αντίστοιχες εξισώσεις Nernst [30].

Αντίδραση	Εξίσωση
$Zn^{2+} + 2e \leftrightarrow Zn$	$E = -0,763 + 0,0295 \log [Zn^{2+}]$
$Zn(OH)_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow Zn + 2H_2O$	$E = -0,439 - 0,059pH$
$HZnO_2^- + 3H^+ + 2e \leftrightarrow Zn + 2H_2O$	$E = 0,054 - 0,0886pH + 0,0295 \log [HZnO_2^-]$
$ZnO_2^{2-} + 4H^+ + 2e \leftrightarrow Zn + 2H_2O$	$E = 0,0441 - 0,1182pH - 0,0295 \log [HZnO_2^{2-}]$

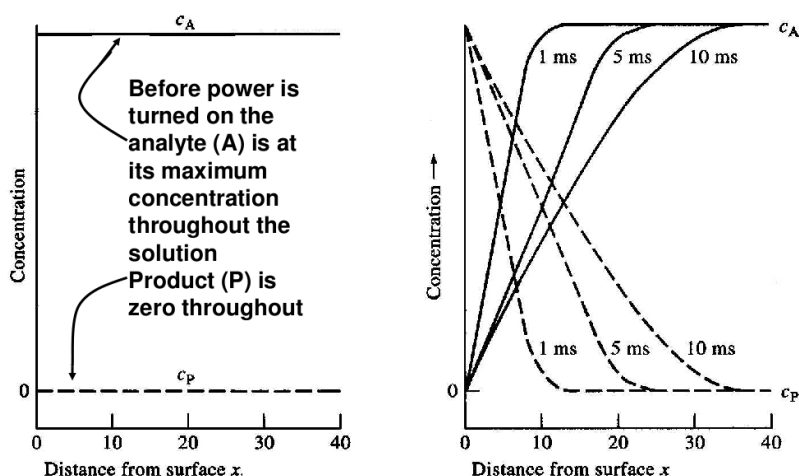
2.11 Η εξίσωση Cottrell

Σε όλα τα ηλεκτροχημικά πειράματα, ο ρυθμός της οξείδωσης και της αναγωγής εξαρτάται από:

- το ρυθμό που οι διαλυμένες ουσίες φτάνουν στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων (μεταφορά μάζας)
- την ταχύτητα μεταφοράς των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων (electrode kinetics), τα οποία εξαρτώνται από τη φύση της αντίδρασης, τη φύση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων, τη θερμοκρασία.

Όσο αφορά τη μεταφορά μάζας, έχουμε τρεις τρόπους:

- Την μεταφορά ενός φορτισμένου σωματιδίου σε ένα ηλεκτρικό πεδίο (migration), παράγοντας που δεν επηρεάζει τις περισσότερες φορές, όταν έχουμε ποσότητα σωματιδίων αμελητέα σε σχέση με έναν ηλεκτρικά αδρανή ηλεκτρολύτη.
- Τη διάχυση (diffusion), την κίνηση δηλαδή, λόγω της διαφοράς της συγκέντρωσης ανάμεσα σε δύο σημεία (μη μηδενική βαθμίδα συγκέντρωσης). Η βαθμίδα συγκέντρωσης δημιουργείται καθώς η ηλεκτροχημική αντίδραση καταναλώνει ή δημιουργεί κάποια ουσία στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, η οποία τείνει να αναπληρωθεί από ή να κινηθεί προς τον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη.
- Την μεταφορά λόγω ανάδευσης (convection). Με την ανάδευση, όπως θα φανεί από την εξίσωση Cottrell που αναλύεται παρακάτω, έχουμε μεγαλύτερο ρεύμα.



Σχήμα 2.13. Συγκέντρωση της αντιδρώσας ουσίας και του προϊόντος συναρτήσει της απόστασης x από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η θεωρούμενη αντίδραση είναι:
 $A + e \rightarrow P$. [32]

Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.13 αρχικά, πριν κλείσει το κύκλωμα (σε ηλεκτρολυτική ή γαλβανική διάταξη) η συγκέντρωση της ενεργής ουσίας, A, κοντά στο ηλεκτρόδιο είναι ίδια με αυτή στον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη.

Όταν στη συνέχεια το κύκλωμα κλείσει και αρχίσει η αντίδραση, η συγκέντρωση κοντά στο ηλεκτρόδιο πέφτει. Το αντίθετο ισχύει για το προϊόν, P, της αντίδρασης, η αρχική συγκέντρωση του οποίου στην περιοχή του ηλεκτροδίου είναι μηδενική. Από τον πρώτο νόμο του Fick, έχουμε:

$$J = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x}$$

όπου J η ροή σε ($\text{mole}/\text{cm}^2\text{s}$), D ο συντελεστής διάχυσης σε (cm^2/s), C η συγκέντρωση, t ο χρόνος, x η απόσταση από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Ακόμα:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}$$

Ο δεύτερος νόμος του Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial y} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Επιλύουμε με τις παρακάτω οριακές συνθήκες (δεν υπάρχει ανάδευση):

$C(x, 0)=C$ Στο $t=0$, πριν δηλαδή ξεκινήσει το πείραμα, η συγκέντρωση είναι ίδια σε κάθε σημείο του διαλύματος μέσα στο οποίο βρίσκονται τα ηλεκτρόδια.

$C(0, t)=0$ Θεωρούμε ότι στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου τη στιγμή εκκίνησης η συγκέντρωση γίνεται μηδενική.

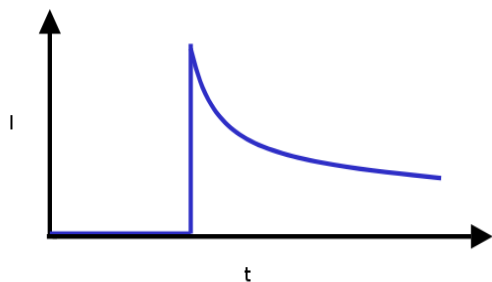
$C(\infty, t)=C$ Σε μεγάλη απόσταση από το ηλεκτρόδιο προς μελέτη, σε οποιοδήποτε χρόνο t , η συγκέντρωση είναι ίση με την αρχική, την συγκέντρωση του κύριου όγκου του διαλύματος, δηλαδή δεν επηρεάζεται από τις αντιδράσεις στην περιοχή του ηλεκτροδίου.

Έχουμε τη λύση που είναι η **εξίσωση Cottrell**:

$$I = \frac{NFAC_0\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \quad (2.75)$$

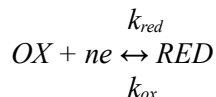
όπου I : το ρεύμα, δηλαδή η ροή των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (A), N : αριθμός ηλεκτρονίων που ανάγουν/οξειδώνουν ένα mole της ουσίας, F : η σταθερά του Faraday 96,485 C/mol, A : επιφάνεια του (επίπεδου) ηλεκτροδίου (cm^2), C_0 : αρχική συγκέντρωση της (αναχθείας) ουσίας (mol/cm^3), D : συντελεστής διάχυσης (cm^2/s), t : ο χρόνος (s).

Το μετρούμενο ρεύμα εξαρτάται από το ρυθμό με τον οποίο η ουσία διαχέεται στο ηλεκτρόδιο. Το ρεύμα λέμε ότι ελέγχεται από τη διάχυση (diffusion controlled current). Η εξίσωση περιγράφει την περίπτωση επίπεδου ηλεκτροδίου, αλλά μπορεί να τροποποιηθεί για την περίπτωση σφαιρικών, κυλινδρικών και ορθογώνιων γεωμετρικών σχημάτων αν χρησιμοποιηθεί ο αντίστοιχος τελεστής Laplace και ληφθούν οι οριακές συνθήκες όπως ορίζει ο δεύτερος νόμος του Fick για τη διάχυση.



Σχήμα 2.14 Το ρεύμα αρχικά είναι μηδενικό, μετά την εφαρμογή της τάσης παίρνει τη μέγιστη τιμή και στη συνέχεια πέφτει σύμφωνα με την εξίσωση Cottrell.

Στη γενική περίπτωση, το ρεύμα δεν ελέγχεται μόνο από το ρυθμό με τον οποίο η ενεργή ουσία διαχέεται στο ηλεκτρόδιο, αλλά και από το ρυθμό μεταφοράς των ηλεκτρονίων από και προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Ας πάρουμε το σύστημα:



Το ρεύμα δίνεται από τις:

$$I_{red} = -F A k_{red} \{OX\} \quad \text{και} \quad I_{ox} = F A k_{ox} \{RED\} \quad (2.76)$$

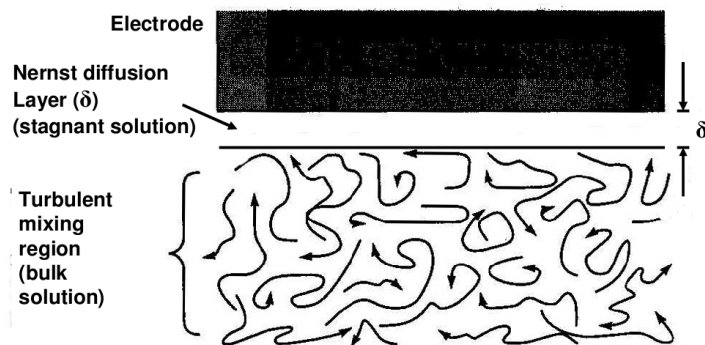
όπου k_{red} , k_{ox} οι ρυθμοί μεταφοράς των ηλεκτρονίων σε κάθε περίπτωση, A η ενεργή επιφάνεια του ηλεκτροδίου και $\{OX\}$, $\{RED\}$ οι ενεργότητες. Σημειώνουμε ότι εξ ορισμού ρεύμα οξείδωσης είναι θετικό. Οι συντελεστές επηρεάζονται από το εφαρμοζόμενο δυναμικό.

Στις περιπτώσεις που θα εξετάσουμε θεωρούμε ότι οι ρυθμοί μεταφοράς των ηλεκτρονίων από και προς την επιφάνεια των ηλεκτροδίων δεν επηρεάζουν τα αποτελέσματα των αναλύσεών μας καθώς ασχολούμαστε με τη μόνιμη κατάσταση στις αποκρίσεις.

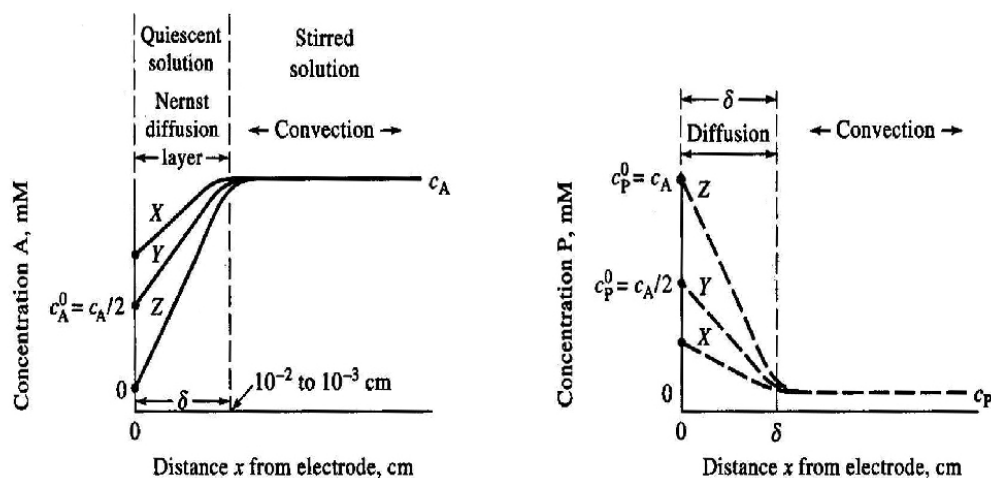
2.11.1 Σύστημα με ανάδευση και επίπεδο διάχυσης Nernst

Αν θέλουμε να συμπεριλάβουμε στην ανάλυσή μας την περίπτωση όπου έχουμε **ανάδευση** του ηλεκτρολύτη, θεωρούμε ένα λεπτό στρώμα, πάχους δ , ηλεκτρολύτη κοντά στο ηλεκτρόδιο, που δεν επηρεάζεται από την ανάδευση, δηλαδή το διάλυμα εκεί θεωρείται στάσιμο, και σε αυτό κυριαρχεί η διάχυση. Το λεπτό στρώμα αυτό ονομάζεται επίπεδο διάχυσης Nernst (Nernst diffusion layer). Το ηλεκτρόδιο θεωρείται επίπεδο.

Έτσι έχουμε δύο επίπεδα με διαφορετικές ιδιότητες όσο αφορά στη μεταφορά μάζας, ένα θεωρούμενο στάσιμο όπου κυριαρχεί η διάχυση και όπου κυριαρχεί η μεταφορά λόγω της ανάδευσης. Θεωρώντας την αντίδραση $A + e \rightarrow P$, που συμβαίνει στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, προκύπτει το παρακάτω διάγραμμα για τις συγκεντρώσεις των A και P συναρτήσει της απόστασης, x , από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, στην περίπτωση που θεωρήσουμε ανάδευση στο διάλυμα.



Σχήμα 2.15. Επίπεδο διάχυσης Nernst.[32]



Σχήμα 2.16. Συγκέντρωση της αντιδρώσας ουσίας και του προϊόντος συναρτήσει της απόστασης x από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, στην περίπτωση όπου έχουμε ανάδευση. [32]

Εφαρμόζοντας τον πρώτο νόμο του Fick στο στάσιμο επίπεδο:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} = \frac{C_{\text{κίριου όγκου}} - C_{\text{επιφάνειας ηλεκτροδίου}}}{\delta}$$

επειδή η συγκέντρωση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι μηδενική, προκύπτει:

$$I = NFAD \frac{C_{\text{κίριου όγκου}}}{\delta} \quad (2.77)$$

3. Τρόποι μέτρησης του διαλυμένου οξυγόνου

3.1 Αναδρομή

Το 1888, παρουσιάστηκε η πρώτη μέθοδος προσδιορισμού του διαλυμένου οξυγόνου. Ήταν μια χημική μέθοδος που ανακαλύφθηκε από τον Winkler και η οποία ακόμα και σήμερα, έχοντας υποστεί κάποιες τροποποιήσεις παραμένει μια πολύ αξιόπιστη μέθοδος αναφοράς. Η πρώτη ηλεκτροχημική κυψέλη, παρουσιάστηκε από τον Clark το 1956. Πρόκειται για μια διάταξη καλυμμένη από μεμβράνη. Έχει υποστεί διάφορες τροποποιήσεις και έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στην έρευνα και τη βιομηχανία. Οι αρχές λειτουργίας είναι περίπου ίδιες για τα διαφορετικών τύπων ηλεκτρόδια που έχουν αναπτυχθεί για να ανταποκριθούν στις απαιτήσεις διάφορων εφαρμογών.

3.1.1 Ιστορική εξέλιξη

Η αναγωγή του διαλυμένου οξυγόνου στην επιφάνεια ευγενούς μετάλλου αρνητικά πολωμένου σε σχέση με ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς παρατηρήθηκε για πρώτη φορά το 1897. Το 1942 οι Davies και Brick χρησιμοποίησαν αυτή την τεχνική για να μετρήσουν την μερική πίεση (local tension) του οξυγόνου σε ιστούς ζώων.

Το πρόβλημα της βαθμονόμησης και της ανάγκης ακριβούς μέτρησης με ηλεκτρόδια ευγενών μετάλλων οδήγησε στην ανάπτυξη του ηλεκτροδίου καλυμμένου με μεμβράνη από τον Clark. Στο αρχικό του σχέδιο, η κάθοδος από πλατίνα και το ηλεκτρόδιο αναφοράς χλωριούχου αργύρου, περιείχονταν στο ίδιο σώμα με τον ηλεκτρολύτη. Η άκρη της διάταξης καλυπτόταν από μια απλή μεμβράνη πολυαιθυλενίου. Κατά αυτόν τον τρόπο ο αισθητήρας δεν βρισκόταν σε επαφή με το μέσο προς μέτρηση. Με τη μη αγωγίμη μεμβράνη η οποία είναι μερικά περατή από το οξυγόνο.

Το 1959 οι Carrit και Kanwisher χρησιμοποίησαν μια τροποποιημένη εκδοχή του αισθητήρα του Clark. Για να αυξήσουν την σταθερότητα χρησιμοποίησαν αντί του Ag/AgCl, Ag/AgO ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και 0.5M KOH ως ηλεκτρολύτη. Χρησιμοποίησαν ακόμα θερμίστορ για να εξισορροπηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας στις μετρήσεις αφού στην εφαρμογή τους το δείγμα δεν είχε σταθερή θερμοκρασία. Η διάταξή του τροποποιήθηκε από τους Carey και Teal. Οι Hospodka και Caslavsky χρησιμοποίησαν παρόμοια διάταξη για μικροβιολογικές εφαρμογές [8].

Ένας διαφορετικός τύπος διάταξης καλυμμένης με μεμβράνη, η γαλβανική, αρχικά αναπτύχθηκε από τους Mancy et al το 1962. Παρατηρώντας την ασταθή συμπεριφορά της επιφάνειας πλατίνας ως καθόδου, χρησιμοποίησαν άργυρο ως κάθοδο και μόλυβδο ως άνοδο. Σε αντίθεση με τις παραπάνω ηλεκτρολυτικές διατάξεις, αυτή δεν χρειάζεται εξωτερική τάση. Επάγεται τάση ανάμεσα στα δύο μέταλλα, επαρκής για την αναγωγή του οξυγόνου στην κάθοδο. Ένα βασικό πλεονέκτημα σε σχέση με μια διάταξη τύπου Clark (ηλεκτρολυτική) ήταν σταθερότητα της ευαισθησίας για μακρά χρονική περίοδο. Όμως μια γαλβανική διάταξη έχει περιορισμένο χρόνο ζωής λόγω της οξειδωσης της επιφάνειας της ανόδου.

Ο Mackereth αργότερα τροποποίησε ακόμα περισσότερο το σχεδιασμό έτσι ώστε ο αισθητήρας να μπορεί να λειτουργεί συνεχώς για περίοδο μηνών χωρίς να χάνει τη σταθερότητά του. Οι αλλαγές ήταν η χρήση κυλινδρικού σχήματος μέταλλο αργύρου ως κάθοδος για μεγαλύτερο ρεύμα εξόδου και ένα μεγάλο κομμάτι μόλυβδου ως ανόδου για μεγιστοποίηση του χρόνου ζωής της διάταξης.

3.2 Ηλεκτροχημικές διατάξεις

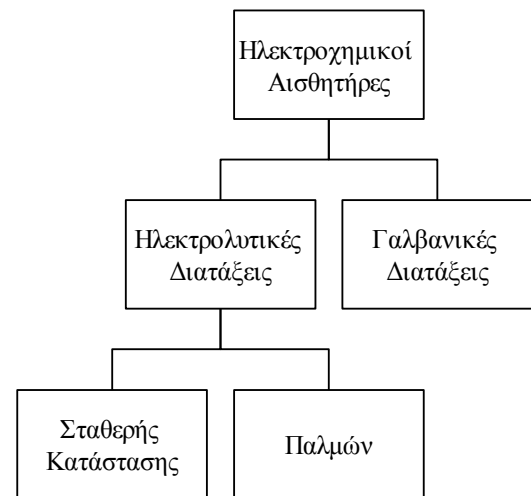
Οι ηλεκτροχημικές διατάξεις προσφέρουν διάφορα πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες τεχνολογίες. Το βασικότερο είναι η απλότητα στην κατασκευή και τη λειτουργία. Νέες μέθοδοι επιτρέπουν και την χρήση in-situ.

Γενικά, όπως θα εξηγηθεί, σε μια ηλεκτρολυτική κυψέλη ο ηλεκτρολύτης συμμετέχει στην αντίδραση, ενώ σε μια γαλβανική όχι. Στις ηλεκτρολυτικές το διάλυμα γίνεται αλκαλικό και καταναλώνονται τα αρνητικά ιόντα (συνήθως ιόντα χλωρίου). Στις γαλβανικές η άνοδος οξειδώνεται, άρα ο χρόνος ζωής της διάταξης εξαρτάται από την επιφάνειά της.

Οι ηλεκτρολυτικοί αισθητήρες σταθερής κατάστασης είναι αυτοί στους οποίους η μέτρηση γίνεται όταν η έξοδος της διάταξης σταθεροποιηθεί, όταν δηλαδή η έξοδος λάβει την τελική τιμή (μόνιμη κατάσταση). Οι ηλεκτρολυτικοί αισθητήρες παλμών είναι όπως οι αισθητήρες σταθερής κατάστασης, μόνο που η τάση πόλωσης δεν εφαρμόζεται συνεχώς, αλλά σε διακριτές περιόδους. Ενδεικτικά η τάση σε ορισμένους εμπορικούς αισθητήρες εφαρμόζεται για 40ms και αφαιρείται για 3960ms, δηλαδή το κλάσμα του χρόνου εφαρμογής προς την περίοδο είναι 1/100. Αυτό επιτρέπει στο οξυγόνο που ανάγεται να προλάβει να αναπληρωθεί στην επιφάνεια της μεμβράνης και δίνει στον αισθητήρα σχεδόν μηδενική εξάρτηση από τη ροή. Οι διατάξεις αυτού του τύπου χρησιμοποιούν το σύστημα τριών ηλεκτροδίων.

Όσο αφορά τις **γαλβανικές** διατάξεις, έχουμε ένα συνδυασμό των μεθόδων της ποτενσιομετρίας και της βολταμετρίας. Δηλαδή, η τάση που πρέπει να επαχθεί ανάμεσα στα ηλεκτρόδια για να μπορέσει να γίνει η αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου, καθορίζεται από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη. Η επίδραση της θερμοκρασίας είναι μικρή και δεν μεταβάλλει για το θερμοκρασιακό εύρος που μας ενδιαφέρει την τάση τόσο ώστε να μην είναι δυνατή η αντίδραση. Η συγκέντρωση του οξυγόνου, δεν επηρεάζει την τάση, ενώ αμελητέα θεωρούμε ότι είναι και η μεταβολή της τάσης που προκαλείται από τα προϊόντα (ιόντα) των ημιαντιδράσεων οξειδοαναγωγής. Η συγκέντρωση του οξυγόνου είναι πολύ μικρή, αμελητέα, σε σχέση με τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη και η ιοντική δύναμη του ηλεκτρολύτη καθορίζεται ουσιαστικά μόνο από τη συγκέντρωση του διαλύτη.

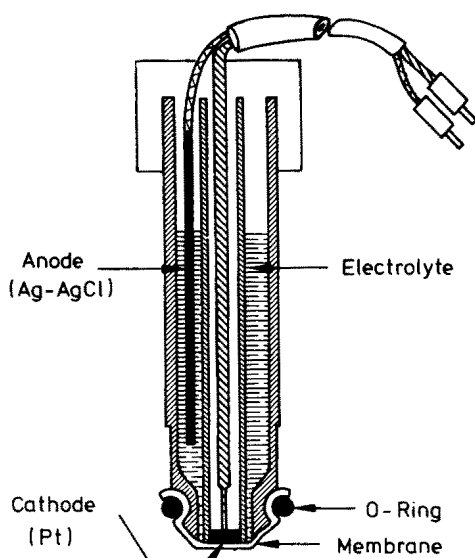
Η ανάλυση που οδηγεί στην εξίσωση του Nernst μας κάνει σαφείς τους μηχανισμούς που προκαλούν την επαγωγή της τάσης σε γαλβανικά στοιχεία ενώ η ανάλυση που οδήγησε στην εξίσωση του Cottrell, με κάποιες τροποποιήσεις, καταλήγει σε εξισώσεις που προβλέπουν την απόκριση ενός γαλβανικού ή ηλεκτρολυτικού αισθητήρα διαλυμένου οξυγόνου.



3.2.1 Κυψέλη Clark

Ο Dr. Leland Clark ανακάλυψε την πρώτη διάταξη, που πήρε και το όνομά του, για τη μέτρηση του ΔΟ το 1956. Είναι μια ηλεκτροχημική, ηλεκτρολυτική (polarographic) κυψέλη που πολώνεται περίπου στα 800mV. Αποτελείται από μια άνοδο Ag/AgCl και μια κάθοδο σχήματος επίπεδου δίσκου από ευγενές μέταλλο, όπως χρυσό ή πλατίνα (παλλάδιο). Η αναγωγή του οξυγόνου επιτυγχάνεται με την *εξωτερικά επιβαλλόμενη τάση ανόδου-καθόδου* των 800mV. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται είναι KCl ή KBr. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι αντιδράσεις:

Άνοδος	$4Ag + 4Cl \rightarrow 4AgCl + 4e^-$
Κάθοδος	$4e^- + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$
Συνολική Αντίδραση	$4e^- + O_2 + 2H_2O + 4Ag + 4Cl \rightarrow 4OH^- + 4AgCl + 4e^-$



Από την παραπάνω αντίδραση φαίνεται ότι για κάθε μόριο οξυγόνου που αντιδρά, απελευθερώνονται 4 ηλεκτρόνια (ρεύμα). Δηλαδή το ρεύμα που δημιουργείται είναι **ανάλογο του οξυγόνου που ανάγεται** στην κάθοδο.

Σχήμα 3.1. Η κυψέλη Clark [8]

Σχεδιασμός

Στην κυψέλη Clark τα δύο ηλεκτρόδια (άνοδος Ag/AgCl και κάθοδος σχήματος επίπεδου δίσκου από ευγενές μέταλλο) βρίσκονται μέσα στο διάλυμα ηλεκτρολύτη και αυτά καλύπτονται από μια υδρόφοβη μεμβράνη, διαπερατή από το οξυγόνο και άλλα αέρια που υπάρχουν διαλυμένα σε αυτό. Το μέγεθος της μεμβράνης και το υλικό της καθόδου ποικίλουν. Η μεμβράνη να απέχει μικρή απόσταση από τα ηλεκτρόδια, και ανάμεσα υπάρχει ένα λεπτό στρώμα ηλεκτρολύτη. Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων ολόκληρη η διάταξη βυθίζεται στο δείγμα. Το οξυγόνο διαχέεται μέσω της μεμβράνης και οξειδώνεται. **Ίοντα** που ενδέχεται να υπάρχουν στο μέσο και αν ήταν παρόντα στον ηλεκτρολύτη, θα προκαλούσαν πρόβλημα, δεν διαχέονται και άρα δεν επηρεάζουν τις αντιδράσεις. Η μεμβράνη ακόμα ελαχιστοποιεί την εξάρτηση από τη ροή. **Άλλα αέρια** που διαχέονται δεν συμμετέχουν στις αντιδράσεις. Αυτού του τύπου οι αισθητήρες συνήθως έχουν αντιστάθμιση θερμοκρασίας και πίεσης. Η θερμοκρασία επηρεάζει την διαπερατότητα των μεμβρανών.

Η διαδικασία με την οποία το οξυγόνο διαχέεται μέσω της μεμβράνης περιγράφεται με το νόμο του Fick. Η διάχυση σταματά όταν όταν επέλθει ισορροπία δηλαδή ίδια συγκέντρωση ή μερική πίεση και στις δύο πλευρές της μεμβράνης, δηλαδή στο δείγμα και στον ηλεκτρολύτη. Οπότε μετρώντας τη συγκέντρωση (αφού βαθμονομήσουμε κλπ) στον ηλεκτρολύτη έχουμε τη συγκέντρωση στο δείγμα.

Η υδρόφοβη μεμβράνη

- Επιτρέπει στο οξυγόνο να διαχυθεί προς τον ηλεκτρολύτη
- Αποτρέπει την είσοδο ιόντων στον ηλεκτρολύτη
- Ελαχιστοποιεί την εξάρτηση από τη ροή του μέσου με το ΔΟ

Η μέτρηση του ΔΟ με μια τέτοια διάταξη παρουσιάζει μερικά βασικά προβλήματα.

Απομόνωση της ανόδου	Αφού το κατάλοιπο της αντίδρασης είναι το AgCl, σχηματίζεται ένα στρώμα AgCl που καλύπτει σιγά σιγά την άνοδο. Όταν αυτή καλυφθεί πλήρως, η αντίδραση σταματά και το σύστημα παύει να λειτουργεί. Χρειάζεται περιοδικά ο καθαρισμός της ανόδου από το στρώμα AgCl, πράγμα που μπορεί να αποτελεί δύσκολη διαδικασία.
Απόκλιση από το μηδέν (zero shift)	Το προϊόν της αντίδρασης περιλαμβάνει ιόντα OH ⁻ που αλλάζουν την τιμή του pH του ηλεκτρολύτη. Το αρχικά ουδέτερο pH μετατοπίζεται προς τα αλκαλικά. Αυτό προκαλεί απόκλιση από το μηδέν, και μετά από κάποιο διάστημα ο ηλεκτρολύτης χρειάζεται να αντικατασταθεί.
Εξάντληση του χλωρίου	Η αντίδραση καταναλώνει ιόντα Cl ⁻ για να σχηματιστεί AgCl. Μετά από κάποιο διάστημα, όλη η ποσότητα του χλωρίου καταναλώνεται και αυτό είναι άλλος ένας παράγοντας που μας αναγκάζει να αντικαταστήσουμε τον ηλεκτρολύτη.
Χρόνος προθέρμανσης	Το μεγαλύτερο μειονέκτημα είναι η ανάγκη μιας εξωτερικής πηγής τάσης 800mV για την τροφοδότηση των ηλεκτροδίων. Όταν (επανα)συνδέουμε το σύστημα πρέπει να περιμένουμε μέχρι αυτό να πολωθεί, δηλαδή μέχρι να σταθεροποιηθεί το ρεύμα και να αναχθεί όσο οξυγόνο υπάρχει διαλυμένο στον ηλεκτρολύτη για να αρχίσει η διάχυση από τη δημιουργούμενη βαθμίδα της συγκέντρωσης. Η όποια τιμή από μέτρηση ληφθεί πριν περάσει ο χρόνος προθέρμανσης θα είναι συνήθως υψηλότερη από την πραγματική.

Πρέπει να σημειωθεί ότι ο άργυρος της ανόδου καταναλώνεται κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Για κάθε μόριο οξυγόνου που ανάγεται καταναλώνονται 4 άτομα Ag. Έτσι η διάρκεια ζωής του ηλεκτροδίου είναι περιορισμένη.

Τα παραπάνω βασικά προβλήματα μπορούν να αντιμετωπιστούν και έτσι οι αισθητήρες αυτού του τύπου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μεγάλες χρονικές περιόδους. Πρέπει να γίνονται καθαρισμός των ηλεκτροδίων, αντικαταστάσεις της μεμβράνης, ανανεώσεις του ηλεκτρολύτη και συχνές βαθμονομήσεις.

Η ακρίβεια των μετρήσεων της μεθόδου μπορεί να ελαττωθεί και να έχουμε παρέκκλιση από τη βαθμονομημένη κλίμακα (drift), εκτός των παραπάνω βασικών προβλημάτων, λόγω της χαλάρωσης, της κάμψης, του τσαλάκωματος, της καταστροφής των μεμβρανών, της επαφής με θειικό οξύ και άλλα.

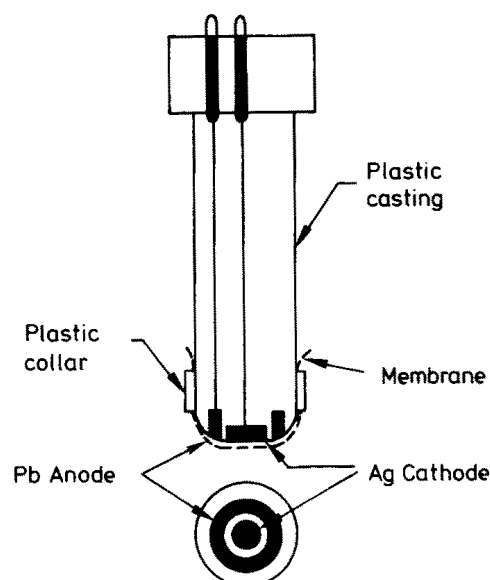
Ένας αισθητήρας τύπου Clark με πάχους 25μm Teflon μεμβράνη, μπορεί να επιτύχει χρόνο απόκρισης (95%) 15-20s. Όμως συνήθως παρουσιάζεται το *φαινόμενο της υστέρησης*: ο χρόνος απόκρισης όσο μεγαλύτερη είναι η μερική πίεση του οξυγόνου τόσο συντομότερος είναι. Αυτό συμβαίνει διότι ο ηλεκτρολύτης λειτουργεί ως αποθήκη διαλυμένου οξυγόνου και/ή λόγω της συσσώρευσης και αργής αποσύνθεσης του περοξειδίου του υδρογόνου στην περιοχή της καθόδου.

Μετά την αντικατάσταση του ηλεκτρολύτη πρέπει να καταναλωθεί όλο το οξυγόνο που ενδέχεται να υπάρχει. Χρειάζεται δε και ιδιαίτερη προσοχή στην αντικατάσταση της μεμβράνης ή του ηλεκτρολύτη ώστε να μην παγιδεύεται αέρας μέσα. Αυτό διαρκεί μέχρι και μια μέρα. Η διάταξη μπορεί να χρησιμοποιηθεί αμέσως μετά τη βαθμονόμηση, αφού το φαινόμενο μετατοπίζει αργά το σημείο μηδέν (zero shift). Βελτιωμένη απόδοση μπορεί να επιτευχθεί με προσεχτική επιλογή υλικών, σωστό σχεδιασμό και σταθερό κύκλωμα ενίσχυσης [8].

3.2.2 Διάταξη Mancy

Η κυψέλη Mancy είναι γαλβανική, δηλαδή δεν χρειάζεται εξωτερικά επιβαλλόμενη τάση, όπως στην ηλεκτρολυτική, για να πολωθεί και να λειτουργήσει. Η πόλωση επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας δύο ανόμοια μέταλλα. Υπό την παρουσία ηλεκτρολύτη, επάγεται τάση (ηλεκτρεγερτική δύναμη) ανάμεσα στα δύο μέταλλα. Η τάση αυτή είναι αρκετή για να αναχθεί το οξυγόνο στην κάθοδο. Τέτοια τάση δημιουργείται όταν χρησιμοποιηθεί μόλυβδος ή άλλο βασικό μέταλλο σε συνδυασμό με ένα ευγενές μέταλλο όπως χρυσό ή άργυρο. Η διάταξη αυτοπολώνεται.

Ο σχεδιασμός της κυψέλης Mancy, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2, έχει μια βασική διαφορά μηχανικού σχεδιασμού σε σχέση με την διάταξη που σχεδίασε ο Clark. Αυτή είναι η εξάλειψη της ανάγκης να υπάρχει δοχείο ηλεκτρολύτη. Στη θέση του δοχείου ηλεκτρολύτη χρησιμοποιήθηκε ένα λεπτό στρώμα ηλεκτρολύτη ανάμεσα στην κάθοδο και τη μεμβράνη. Η χρήση πολύ μικρής ποσότητας ηλεκτρολύτη είναι μάλλον η αιτία που αυτή η διάταξη δεν παρουσιάζει το φαινόμενο της υστέρησης. Λόγω της σχετικά μεγάλης διαμέτρου καθόδου που χρησιμοποιήθηκε (0.6cm) ένα μικροαμπερόμετρο μπορούσε να συνδεθεί απευθείας στα ηλεκτρόδια. Ένα μειονέκτημα ήταν ότι η διάταξη αυτή παρουσίαζε μεγάλη του ρεύματος εξόδου από την ροή. Έχει καταγραφεί λόγος ρεύματος σε δείγμα με ανάδευση και δείγμα χωρίς ανάδευση ίσος με 20. [8]



Σχήμα 3.2. Η διάταξη Mancy. [8]

3.2.3 Κυψέλη τύπου Mackereth

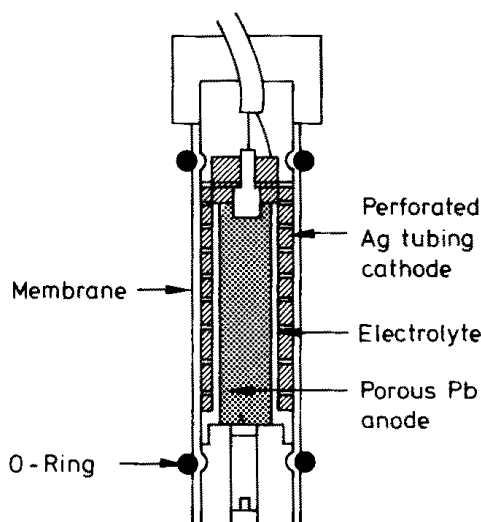
Οι αρχές της κυψέλης αυτής παρουσιάστηκαν από τον Mackereth το 1964. Υπάρχουν δύο συστήματα: του Mackereth που χρησιμοποιεί μόλυβδο για την άνοδο και της παραλλαγής του Hoeffner που χρησιμοποιεί ψευδάργυρο. Το δεύτερο χρησιμοποιεί NaCl ως ηλεκτρολύτη. Ως κάθοδος χρησιμοποιείται άργυρος. Οι αντιδράσεις φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Άνοδος (ψευδάργυρος ή μόλυβδος)	$2Zn \rightarrow 2Zn^{2+} + 4e^-$
Κάθοδος (άργυρος)	$4e^- + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$
Συνολική Αντίδραση	$2Zn + 4e^- + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Zn^{2+} + 4e^- + 4OH^-$ $2Zn + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Zn(OH)_2$ (πολύ διαλυτό και σταθερό) $\rightarrow 2ZnO$ (λευκό ίζημα) + $2H_2O$

Για κάθε μόριο οξυγόνου που αντιδρά, απελευθερώνονται 4 ηλεκτρόνια (ρεύμα). Δηλαδή το ρεύμα που δημιουργείται είναι ανάλογο του οξυγόνου που ανάγεται στην κάθοδο.

Το αποτέλεσμα της αντίδρασης είναι ο σχηματισμός ZnO ή PbO στην επιφάνεια της ανόδου. Αμφότερα είναι αρκετά σταθερά και αντί να επικαλύπτουν την άνοδο, αποκολλώνται από αυτή. Αυτό παρατείνει την διάρκεια ζωής της ανόδου και εξαλείφει το πρόβλημα της απομόνωσης της ανόδου που συμβαίνει στην κυψέλη Clark, όπου όταν καλύπτεται η άνοδος από το σχηματισμό AgCl, η αντίδραση σταματά (εκτός αν χρησιμοποιήσουμε διάταξη τριών ηλεκτροδίων).

Επειδή οι διατάξεις των Clark και Mancy έδιναν μικρά ρεύματα και δεν παρουσίαζαν μακροπρόθεσμη σταθερότητα, ο Mackereth σχεδίασε τη διάταξή του με σκοπό να αντιμετωπιστούν τα προαναφερθέντα ζητήματα. Χρησιμοποίησε ένα διάτρυτο κύλινδρο άργυρου ως κάθοδο και ένα μεγάλο κομμάτι πορώδους κομματιού μόλυβδου ως άνοδος. Το ρεύμα εξόδου ήταν επαρκώς μεγάλης τιμής ώστε ένα κοινό όργανο μέτρησης ρεύματος



Σχήμα 3.3. Διάταξη Mackereth. [8]

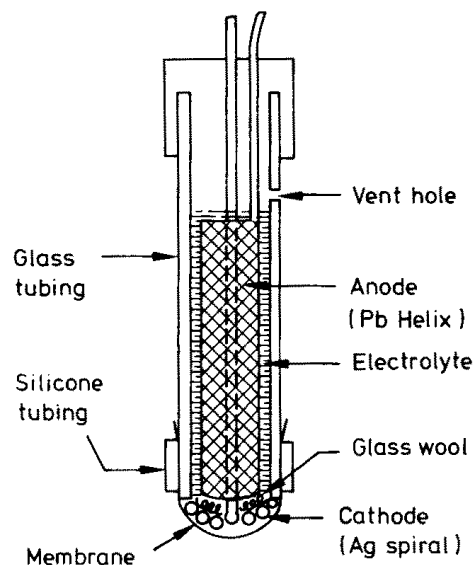
μπορούσε να χρησιμοποιηθεί απευθείας χωρίς ενίσχυση. Η ευαισθησία παρέμενε σταθερή για περίοδο πολλών μηνών συνεχούς λειτουργίας. Με μεμβράνη Teflon FEP πάχους 25μm επετεύχθη 1 λεπτό χρόνος απόκρισης (90%) [8]. Το φαινόμενο της υστέρησης δεν έλειψε από αυτόν τον τύπο, όπως και από τον Clark.

Η απόκριση της διάταξης του Mackereth δεν υφίστατο παρεμβολές από τυχόν φυσαλίδες στην επιφάνεια της καθόδου, όπως συμβαίνει με άλλες διατάξεις. Επειδή το εμβαδόν της καθόδου είναι σχετικά μεγάλο, συνεχής ανάδευση του δείγματος είναι απαραίτητη για αξιόπιστη λειτουργία. Η κατανάλωση οξυγόνου του δείγματος πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όταν χρησιμοποιούμε τη διάταξη αυτή για να πάρουμε μετρήσεις σε μικρού όγκου δείγμα. Η ανάγκη δε η μεμβράνη να έχει κυλινδρικό σχήμα δυσχεραίνει την κατασκευή.

3.2.4 Διάταξη Borkowsky-Johnson

Αρχικά ο σχεδιασμός έγινε από τους Johnson et al, αλλά βελτιώθηκε αργότερα από τους Johnson και Borkowsky ώστε να έχει μεγαλύτερο χρόνο ζωής και μεγαλύτερη σταθερότητα. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.4 η κάθοδος κατασκευάζεται από άργυρο σε σχήμα σπείρας και ένα καλώδιο από μόλυβδο χρησιμοποιείται ως άνοδος. Ένα διάλυμα χαμηλού pH οξικού άλατος χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης για να μην υπάρχει παρεμβολή από διαλυμένο διοξείδιο του άνθρακα. Η διάταξη μπορεί να λειτουργεί συνεχώς για μήνες και έχει γραμμική απόκριση για πίεση οξυγόνου από 0.02 ως 150mmHg.²¹

Με μεμβράνη Teflon FEP πάχους 50μm επετεύχθη 1 λεπτό χρόνος απόκρισης (90%). Η απόκριση ποικίλει ανάλογα με την κατεύθυνση της τάση του οξυγόνου. Η απόκριση για κατεύθυνση προς μεγαλύτερη συγκέντρωση είναι συντομότερη. Ανάδευση του δείγματος είναι απαραίτητη για αξιόπιστες μετρήσεις [8].



Σχήμα 3.4. Διάταξη Johnson-Borkowsky. [8]

3.2.5 Κυψέλη Ross

Εκτός από τις διατάξεις με ηλεκτρόδια τα οποία συμμετέχουν στις αντιδράσεις, υπάρχει και η κυψέλη Ross [21] στην οποία αυτό δεν συμβαίνει. Πρόκειται για μια ηλεκτρολυτική κυψέλη που έχει δύο ηλεκτρόδια πλατίνας (Pt), το ένα από τα οποία λειτουργεί ως άνοδος και το άλλο ως κάθοδος. Η διάταξη αυτή δεν χρειάζεται σχεδόν καθόλου συντήρηση, διότι τα ηλεκτρόδια δεν αλλοιώνονται και επειδή ο ηλεκτρολύτης δεν συμμετέχει στις αντιδράσεις, επιμηκύνεται πολύ ο χρόνος μέχρι την αντικατάστασή του. Ουσιαστικά, η συντήρηση αφορά στην αλλαγή μεμβράνης, όποτε αυτή καλυφθεί από οργανικό υλικό ή φθαρεί. Οι αντιδράσεις του κύκλου O_2/H_2O , που λαμβάνει χώρα στην κυψέλη, είναι, ανάλογα αν υπάρχουν ή όχι υδρογονοκατιόντα στο διάλυμα:

Άνοδος (Pt)	$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
Κάθοδος (Pt)	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	$4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$

Το ρεύμα από τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται από την αναγωγή του οξυγόνου, είναι ανάλογο προς τη συγκέντρωσή του στο διάλυμα. Όπως φαίνεται από τις αντιδράσεις παραπάνω, για κάθε μόριο O_2 που ανάγεται στην κάθοδο, απελευθερώνονται 4 ηλεκτρόνια. Στην συγκεκριμένη κυψέλη δεν έχουμε παραγωγή προϊόντων.

Το οξυγόνο που επαναδημιουργείται στην άνοδο επιστρέφει στην κάθοδο μέσω της διάχυσης. Η παρακάτω εξίσωση δίνει προσεγγιστικά τη σχέση μεταξύ απόστασης (l) και χρόνου (t) όταν η μεταφορά γίνεται μόνο με διάχυση:

$$t = l^2/D$$

όπου D ο συντελεστής διάχυσης. Μια τυπική τιμή του D για υδάτινα διαλύματα είναι της τάξης $10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Αυτό σημαίνει ότι χρειάζεται 10^5s δηλαδή 28 περίπου ώρες για το οξυγόνο που δημιουργήθηκε στην άνοδο να επιστρέψει στην κάθοδο, όταν η απόστασή τους είναι 1cm. Σε έναν μακρο-αισθητήρα η συνεισφορά του φαινομένου είναι αμελητέα. Από τη βιβλιογραφία [8] είναι: $D=2.2 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$.

Σε μικρο-αισθητήρες όπου η απόσταση των δύο ηλεκτροδίων περιορίζεται σε 10μm, χρειάζεται 0.1s για το οξυγόνο που δημιουργήθηκε στην άνοδο να διαχυθεί πίσω στην κάθοδο. Σε περιπτώσεις όπου η απόσταση των ηλεκτροδίων είναι μικρή, πρέπει να ελεγχθεί η επίδραση του φαινομένου. Το οξυγόνο επιστρέφει και αυξάνει τη συγκέντρωση γύρω από το WE [16], όπου και ανάγεται ξανά. Η διαδικασία αυτή μπορεί να αποτελέσει πρόβλημα, αλλά και να χρησιμοποιηθεί για αύξηση της ευαισθησίας.

Η προαναφερθείσα αύξηση της συγκέντρωσης γύρω από την κάθοδο σε μικρο-αισθητήρες ΔΟ, έχει μελετηθεί και μάλιστα είναι δυνατή η αύξηση της ευαισθησίας αν εκμεταλλευτούμε το φαινόμενο αυτό. Η ιδέα του κύκλου οξειδοαναγωγής ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια σε κοντινή απόσταση παρουσιάστηκε από τον Bard et al. το 1986 [16]. Στη διάταξή του χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα ηλεκτρόδια.

3.2.5.1 Λειτουργία της κυψέλης Ross

Στην αρχή, δεν υπάρχουν OH^- στο διάλυμα. Όταν αρχίσει η διαδικασία μετρήσεων και παρέχουμε την απαραίτητη τάση για να αρχίσει η αναγωγή του οξυγόνου στην κάθοδο, αρχίζουν να σχηματίζονται ιόντα OH^- . Τα ιόντα αυτά κινούνται προς την άνοδο για να δώσουν οξυγόνο και νερό, αλλά μέχρι να φτάσουν η κυψέλη λειτουργεί ως *συσσωρευτής*. Η ενέργεια που εισέρχεται σχετίζεται με την εισαγωγή οξυγόνου μέσω της μεμβράνης και από το οξυγόνο που προϋπάρχει στον όγκο του ηλεκτρολύτη. Αρχικά, το οξυγόνο που υπάρχει στον ηλεκτρολύτη αρχίζει να ανάγεται μέχρι που ανάγεται όλη η ποσότητά του. Τότε είναι που το οξυγόνο που υπάρχει στον ηλεκτρολύτη εξαρτάται μόνο από τη διάχυσή του από τη μεμβράνη. Αυτό συμβαίνει μέχρι να επιστρέψει το οξυγόνο, που μετατράπηκε σε OH^- και έγινε ξανά οξυγόνο στην άνοδο, στα κοντινά στην άνοδο, ηλεκτρόδια του MEA (βλ. 3.2.7) εργασίας και να αυξήσει τη συγκέντρωσή του σε αυτά, όπως εξηγήσαμε. Τότε θα περιμένουμε μια μικρή αύξηση της απόκρισης μετά από αρκετό χρόνο. Μετά από τις μετρήσεις θα πρέπει να περιμένουμε (χρόνο έως και μια ημέρα) μέχρι τα OH^- να οξειδωθούν σε νερό και οξυγόνο, δηλαδή να προλάβει να αποφορτιστεί ο συσσωρευτής, για να έχουμε ακρίβεια στις επόμενες μετρήσεις.

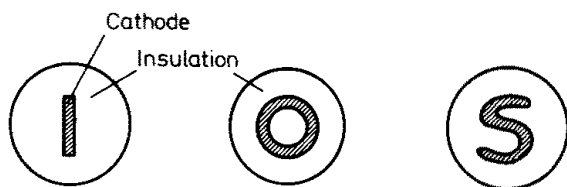
Το πρόβλημα με το χρόνο αντιμετωπίζεται με τους ηλεκτρολυτικούς αισθητήρες παλμών. Η τάση πόλωσης δεν εφαρμόζεται συνεχώς, αλλά σε διακριτές περιόδους, ειδικότερα το κλάσμα του χρόνου εφαρμογής προς την περίοδο είναι 1/100. Αυτό επιτρέπει στο οξυγόνο που ανάγεται να προλάβει να αναπληρωθεί στην επιφάνεια της μεμβράνης και δίνει στον αισθητήρα σχεδόν μηδενική εξάρτηση από τη ροή. Οι διατάξεις αυτού του τύπου χρησιμοποιούν το σύστημα τριών ηλεκτροδίων.

3.2.6 Διατάξεις με χαμηλή εξάρτηση από τη ροή και σύντομο χρόνο απόκρισης

Οι απαιτήσεις για χαμηλή εξάρτηση από τη ροή και σύντομο χρόνο απόκρισης ανταγωνίζονται μεταξύ τους. Για παράδειγμα, μια μεμβράνη μεγαλύτερου πάχους, που χρειάζεται για να έχουμε χαμηλή εξάρτηση από τη ροή, οδηγεί στην αύξηση του χρόνου απόκρισης.

Μια λύση στο πρόβλημα είναι η χρησιμοποίηση καθόδων μικρής διαμέτρου. Για παράδειγμα, μια κάθοδος από πλατίνα διαμέτρου 12μm καλυμμένη με μεμβράνη Teflon FEP πάχους 6μm πετυχαίνει χρόνο απόκρισης (99%) 1.2s και απαιτεί πολύ μικρή ταχύτητα ροής για την ορθή λειτουργία της [8]. Παρουσιάζεται όμως πρόβλημα με τη σταθερότητα λόγω του χαμηλού ρεύματος εξόδου (τάξης nA).

Μια άλλη πρόταση είναι να χρησιμοποιηθούν διάφορα σχήματα λεπτού πάχους (ταινιών) καθόδων. Η λεπτότητα των ταινιών καθόδων προσφέρει τα πλεονεκτήματα των μικρών καθόδων όσο αφορά την εξάρτηση από τη ροή και τη γρήγορη απόκριση, αλλά αφού η συνολική επιφάνεια της καθόδου είναι σχετικά μεγάλη πετυχαίνουμε μεγαλύτερο ρεύμα εξόδου (ταξη μΑ) και μεγαλύτερη σταθερότητα.

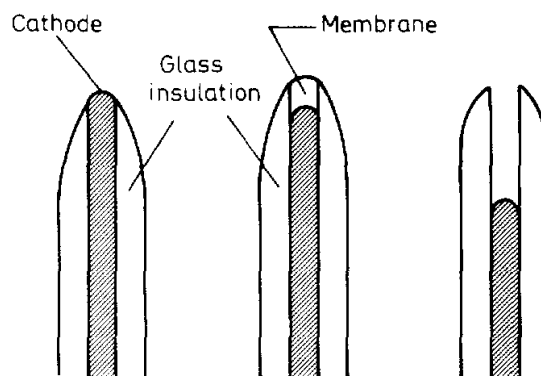


Σχήμα 3.5. Διάφορα σχήματα καθόδων. [8]

3.2.7 Μικροηλεκτρόδια οξυγόνου

Όταν η διάμετρος της καθόδου είναι μικρότερη του 1μm, ακόμα και μια κάθοδος χωρίς μεμβράνη, δηλαδή γυμνό μέταλλο (α), δεν επηρεάζεται από τη ροή και μπορεί να μετρήσει την τάση του οξυγόνου τοπικά. Η απόδοση βελτιώνεται όταν η κάθοδος είναι καλυμμένη με μεμβράνη (β) ή επεκτείνοντας τη μόνωση (γ) οπότε βαθμίδα της διάχυσης περιορίζεται μέσα στην κοιλότητα.

Εκτός από τα μεμονωμένα μικροηλεκτρόδια, χρησιμοποιούνται τα τελευταία χρόνια πίνακες μικροηλεκτροδίων (micro-electrode arrays – MEA). Αν ακολουθηθούν κάποιοι σχεδιαστικοί περιορισμοί, η απόκριση του πίνακα ισούται με το άθροισμα των αποκρίσεων των επιμέρους μικροηλεκτροδίων. Αυτό θα εξηγηθεί παρακάτω. Οι πίνακες μικροηλεκτροδίων προσφέρουν μεγαλύτερη ακρίβεια και αξιοπιστία [8].



Σχήμα 3.6. Οι διάφοροι τύποι μικροηλεκτροδίων. [8]

3.2.7.1 Ο πίνακας μικροηλεκτροδίων

Οι πίνακες μικροηλεκτροδίων - Microelectrode Arrays (MEA) προσφέρουν μεγαλύτερη ευαισθησία σε σχέση με τα μεμονωμένα ηλεκτρόδια. Οι MEA κατασκευάζονται με τρόπο που τα ηλεκτρόδια καθίστανται “ανεξάρτητα της διάχυσης” (diffusionally independent) [9]. Τα ηλεκτρόδια, όταν φυσικά έχει πολωθεί το σύστημα, διαταράσσουν την ισορροπία στο μέσο στο οποίο βρίσκονται. Στην περίπτωση μας ανάγουν οξυγόνο για να δίνουν ρεύμα και έτσι διαταράσσεται η ομαλή κατανομή του. Σύμφωνα όμως με το νόμο της διάχυσης (Fick) αρχίζει να υπάρχει κίνηση του οξυγόνου στο διάλυμα ώστε να αποκατασταθεί η ισορροπία.

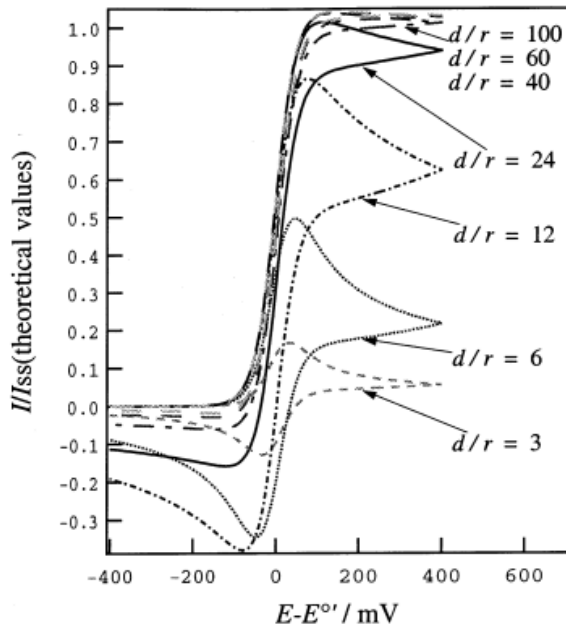
Εξετάζοντας την έξοδο του συστήματος ενός MEA, αρχικά παρατηρείται η μεταβατική (transient) και στη συνέχεια η σταθερή – μόνιμης κατάστασης (steady state) απόκριση των μεμονωμένων ηλεκτροδίων. Αργότερα καθώς αυξάνεται περισσότερο ο χρόνος η ακτινική διάχυση του οξυγόνου αρχίζει να επηρεάζει την κατανομή τα γειτονικά ηλεκτρόδια δηλαδή οι ζώνες διάχυσης αρχίζουν να επικαλύπτονται. Τότε αρχίζει να επηρεάζεται και η απόκριση από αυτό το φαινόμενο, κάτι που θέλουμε να αποφύγουμε. Στη συνέχεια βέβαια οδηγούμαστε σε μια ενιαία ζώνη διάχυσης που περιλαμβάνει όλο τον MEA. Έτσι για να πάρουμε ακριβή μέτρηση, πρέπει να εξασφαλίσουμε ότι η συμπεριφορά του MEA είναι ανάλογη με τη συμπεριφορά ενός μεμονωμένου ηλεκτροδίου και μάλιστα το άθροισμα των ανεξάρτητων αποκρίσεων των επιμέρους ηλεκτροδίων. Αυτό συμβαίνει όταν δεν επικαλύπτονται οι ζώνες διάχυσης.

Ο χρόνος για να έχουμε ανεξάρτητη συμπεριφορά των ηλεκτροδίων εξαρτάται από το λόγο d/r και όχι από την απόσταση d . Μείωση των ακτίνων των ηλεκτροδίων προκαλεί τετραγωνική μείωση του χρόνου για ανεξαρτησία από τη διάχυση, αλλά και τετραγωνική μείωση του χρόνου σταθερής απόκρισης. Έχει μελετηθεί η συμπεριφορά των MEA για διάφορες τιμές d/r , και γενικά προτείνεται [10]:

$$d/r > 40$$

$$(3.1)$$

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα, για $d/r > 40$ το σχήμα των κυκλικών βολταμογραμμμάτων τείνει να λάβει μορφή "S". Το ρεύμα φτάνει στη σταθερή τιμή που είναι σε συμφωνία με τη θεωρητική. Για μεγάλες τιμές του λόγου η μετρούμενη τιμή υπερβαίνει τη θεωρητική κατά 2%[4].

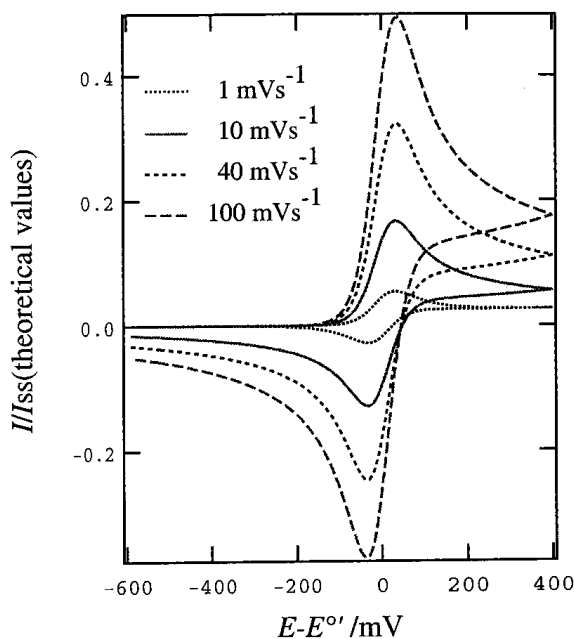


Σχήμα 3.7. Κυκλικά βολταμογράμματα. Προσομοίωση σε MEA με άπειρο αριθμό επιμέρους ηλεκτροδίων σε εξαγωνικό πλέγμα (ανάλογα ισχύουν για τετραγωνικό) για τιμές του λόγου d/r από 3 ως 100, $r=10\mu\text{m}$, $D=10^{-9}\text{m}^2\text{s}^{-1}$, ρυθμός 10mV/s . [9]

Από το διάγραμμα προκύπτει ότι:

- Για $d/r < 6$ κυριαρχεί η γραμμική διάχυση (linear diffusion),
- για $6 < d/r < 40$ έχουμε μια ενδιάμεση κατάσταση και
- για $d/r > 40$ παρατηρείται συμπεριφορά ανάλογη με αυτή των μεμονωμένων ηλεκτροδίων, που αντιστοιχεί στη σφαιρική διάχυση (spherical diffusion).

Από το γράφημα βλέπουμε ότι το σχήμα των βολταμογραμμμάτων, που προσδιορίζεται από τη συμπεριφορά του πίνακα ως προς τη διάχυση δεν μεταβάλλεται.



Σχήμα 3.8. Προσομοίωση κυκλικών βολταμογραμμμάτων για διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης. Άπειρος αριθμός μικροηλεκτροδίων (δίσκων) σε εξαγωνικό πλέγμα όπου $d/r=3$, $r=10\mu\text{m}$, $D=10^{-9}\text{m}^2/\text{s}$. Η επιφάνεια θεωρήθηκε η επιφάνεια των μικροηλεκτροδίων με την επιφάνεια μόνωσης. [9]

Θα προσπαθήσουμε να παρουσιάσουμε ένα αδιάστατο διάγραμμα για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς ενός πίνακα μικροηλεκτροδίων. Οι χαρακτηριστικές παράμετροι είναι τα χαρακτηριστικά μήκη d , r και ο ρυθμός ν της σάρωσης. Αν θεωρήσουμε το μέγεθος $\delta = (RTD/nF\nu)^{1/2}$, μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι αδιάστατες παράμετροι d/r και δ/r . Στη χρονοαμπερομετρία, οι Shoup – Szabo και Sharifker όρισαν την παράμετρο $t_{s \rightarrow p}$ που εκφράζει το χρόνο μετάβασης από τη σφαιρική στην επίπεδη διάχυση. Οι εξισώσεις είναι αντίστοιχα:

$$t_{s \rightarrow p} = \frac{(R_0 - r)^2}{6D} \quad (3.2)$$

$$t_{s \rightarrow p} = \frac{(1 - \pi n r^2)^2}{\pi D (\pi n r)^2} \quad (3.3)$$

όπου $n = (2 / \sqrt{3}d^2)$ για εξαγωνικό πίνακα. Η εξίσωση (3.4) παρακάτω αντιστοιχεί στην έναρξη της επικάλυψης των πεδίων διάχυσης των επιμέρους ηλεκτροδίων, ενώ στη (3.5) το ρεύμα έχει ήδη μειωθεί κατά 50%. Η πρώτη, δηλαδή, εξίσωση σχετίζεται με την έναρξη του φαινομένου από τη σφαιρική διάχυση, ενώ η δεύτερη με την αρχή του φαινομένου της επίπεδης διάχυσης όπου έχουν επικαλυφθεί τα πεδία διάχυσης.

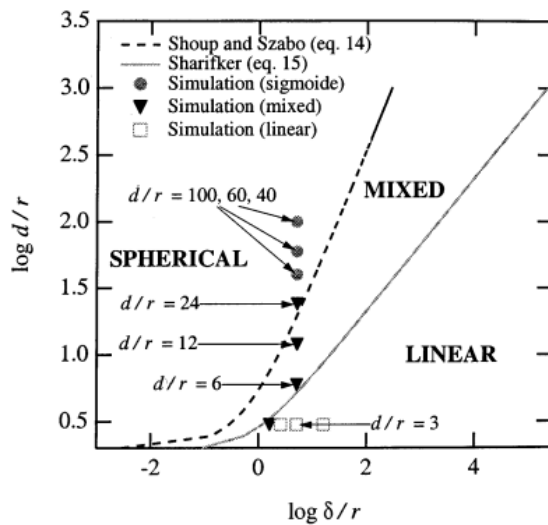
Από τις παραπάνω εξισώσεις και τον ορισμό του ρυθμού σάρωσης ανηγμένο στο μέγεθος $\delta = (2Dt)^{1/2}$, μπορούμε να συσχετίσουμε το δ με τους δύο χρόνους μετάβασης και έτσι να ορίσουμε δύο αδιάστατες παραμέτρους που σχετίζονται με την επικάλυψη των πεδίων διάχυσης:

$$\frac{\delta_{s \rightarrow p}}{r} = \left[\frac{d}{2r} - 1 \right] / \sqrt{3} \quad (3.4)$$

$$\frac{\delta_{s \rightarrow p}}{r} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left[\frac{\sqrt{3}d^3}{2\pi r^2} - 1 \right] \quad (3.5)$$

Το διάγραμμα $\log(d/r)$ -- $\log(\delta/r)$ παρουσιάζει τις εξισώσεις (3.4), (3.5) που ορίζουν τρεις περιοχές. Η ενδιάμεση περιοχή οριοθετείται από τις παραστάσεις των δύο συναρτήσεων και θεωρείται περιοχή που έχουμε μεικτή κατάσταση διάχυσης. Στην αριστερή περιοχή έχουμε σφαιρική διάχυση, ενώ στην δεξιά κυριαρχεί η γραμμική διάχυση.

Στην περίπτωση ενός μακροηλεκτροδίου, όπου $d/r=2$, παρουσιάζει μόνο γραμμική διάχυση, οπότε οι εξισώσεις (3.4) και (3.5) τείνουν προς ασυμπτωτική συμπεριφορά. Στο βολταμόγραμμα έχει μορφή κορυφής όποιος και να είναι ο ρυθμός σάρωσης.



Σχήμα 3.9. Οι περιοχές διάχυσης. [9]

3.2.7.2 Το ρεύμα των μικροηλεκτροδίων

Η τιμή του ρεύματος στη μόνιμη κατάσταση (steady state) δίνεται από τον τύπο:

$$I_{ss,MEA} = 4NzFDCr \quad (3.6)$$

όπου N είναι ο αριθμός των μικροηλεκτροδίων του MEA. Η απόκριση ενός επιμέρους ηλεκτροδίων δίνεται από την

$$I_{single} = 4NzFDCr \quad (3.7)$$

z είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται (apparent transferred electrons of the reaction), F η σταθερά του Faraday, C η συγκέντρωση της ενεργής ουσίας (ενεργότητα), r η ακτίνα των ηλεκτροδίων και D η σταθερά διάχυσης της ενεργής ουσίας.

Η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου δεν είναι μια απλή αντίδραση. Εξαρτάται από τις συνθήκες και τα υλικά των ηλεκτροδίων. Ο αριθμός z είναι σημαντική μεταβλητή για τον MEA. Όπως προκύπτει από την (3.6) ο z μπορεί να καθοριστεί από την παρακάτω σχέση:

$$dI/dC = (I_2 - I_1) / (C_2 - C_1) = 4NzFDr \quad (3.8)$$

όπου I_1 και I_2 οι αποκρίσεις ρεύματος που αντιστοιχούν σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις της μετρούμενης ουσίας C_1 και C_2 . Πρέπει να σημειώσουμε ότι ο σχετικός ρυθμός μεταφοράς ηλεκτρονίων είναι χαμηλότερος σε ένα μη γυαλισμένο ηλεκτρόδιο σε σχέση με ένα καθαρό.

3.2.7.3 Το σύστημα τριών ηλεκτροδίων στις ηλεκτρολυτικές διατάξεις

Το σύστημα τριών ηλεκτροδίων δεν είναι άλλο από το κύκλωμα ενός ποτενσιοστάτη. Από το 1942, οπότε ο Hickling κατασκεύασε το πρώτο κύκλωμα ποτενσιοστάτη, μεγάλη πρόοδος έχει συντελεστεί όσο αφορά τις δυνατότητές του. Ο σκοπός είναι να ελέγχεται το δυναμικό μιας ηλεκτροχημικής κυψέλης μέσω ενός τρίτου ηλεκτροδίου: του ηλεκτροδίου αναφοράς (reference electrode/RE). Με το σύστημα τριών ηλεκτροδίων το πρόβλημα με τη διάβρωση των υλικών των ηλεκτροδίων, που αποτελεί πρόβλημα στις περισσότερες ηλεκτρολυτικές, εν προκειμένω, διατάξεις, περιορίζεται.

Ο ποτενσιοστάτης είναι ένα κύκλωμα που υλοποιείται με τελεστικούς ενισχυτές και χρησιμοποιείται για να ελέγχεται ένα κύκλωμα τριών ηλεκτροδίων. Εν συντομία, η λειτουργία του συνίσταται στο να διατηρεί το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας (working electrode/WE) σε μια σταθερή τιμή σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode/RE) μέσω του ελέγχου και μέτρησης του ρεύματος που διαρρέει το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (auxiliary electrode/AE). Είναι δηλαδή μια διάταξη ελέγχου και μετρήσεων. Η διάταξη αυτή είναι βασική στις ηλεκτροχημικές εφαρμογές όπου μελετώνται οι μηχανισμοί αντίδρασης που σχετίζονται με διάφορα χημικά φαινόμενα όπως ο κύκλος οξειδοαναγωγής κ.α. Οι σύγχρονες μέθοδοι περιλαμβάνουν πλέον διασύνδεση των κυκλωμάτων με προσωπικούς υπολογιστές που παρέχουν έλεγχο και επεξεργασία των αποτελεσμάτων μέσα από εξειδικευμένο λογισμικό.

3.2.7.3.1 Τα τρία ηλεκτρόδια

- Στο **ηλεκτρόδιο εργασίας** - working electrode (**WE**) λαμβάνει χώρα η αντίδραση της κυψέλης. Ανάλογα με το αν η αντίδραση είναι αναγωγή ή οξείδωση, αναφερόμαστε στο WE ως κάθοδος ή άνοδος αντίστοιχα. Στην περίπτωση μας, η αντίδραση είναι η αναγωγή του οξυγόνου, οπότε το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι η κάθοδος. Συνήθως κατασκευάζονται από ηλεκτροχημικά αδρανή υλικά όπως είναι ο χρυσός, η πλατίνα ή ο αδρανής άνθρακας και υδράργυρο.
- Στο **βοηθητικό ηλεκτρόδιο** - auxiliary electrode (**AE**) ρέει το ρεύμα της κυψέλης. Τα AE συνήθως κατασκευάζονται από ηλεκτροχημικά αδρανή υλικά όπως είναι ο χρυσός, η πλατίνα ή ο άνθρακας.
- Το **ηλεκτρόδιο αναφοράς** - reference electrode (**RE**) πολώνει την κυψέλη σε συγκεκριμένο

δυναμικό σε σχέση με το οποίο μετρώνται τα άλλα δυναμικά. Το δυναμικό του είναι σταθερό και έχει γνωστή τιμή. Τα ηλεκτρόδια αναφοράς χρησιμοποιούνται σε διάφορες περιπτώσεις. Μια απλή περίπτωση είναι όταν αυτό χρησιμοποιείται ως ημιστοιχείο (half cell) σε μια ηλεκτροχημική κυψέλη. Αυτό επιτρέπει να προσδιοριστεί το δυναμικό του δεύτερου ημιστοιχείου.

3.2.7.3.2 Χαρακτηριστικά ιδανικού ηλεκτροδίου αναφοράς

- Να είναι αντιστρεπτό και να υπακούει στο νόμο του Nernst
- Το δυναμικό του να είναι σταθερό με το χρόνο
- Να είναι αναπαραγωγίσιμο ως προς τις τιμές που μετρώνται με τη βοήθειά του
- Αν περάσουν μικρά ρεύματα διαμέσου του ηλεκτροδίου, το δυναμικό του να επανέρχεται γρήγορα στην αρχική τιμή ισορροπίας του, δηλαδή δεν πρέπει να παρουσιάζει υστέρηση
- Να έχει μηδενική υστέρηση σε θερμοκρασιακές μεταβολές
- Εάν είναι σε στερεά φάση (πχ. Ag/AgCl) δεν πρέπει να είναι διαλυτό στον ηλεκτρολύτη
- Να είναι φθινό και εύχρηστο για μεγάλη ποικιλία συνθηκών

Ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι ιδανικό όταν το δυναμικό του ελέγχεται από μια εύκολη και απόλυτα καθορισμένη μεταφορά ηλεκτρονίων σε ένα σύστημα όπου η ποσότητα της στερεάς φάσης είναι αρκετά μεγάλη και τα συστατικά του διαλύματος βρίσκονται σε επαρκείς συγκεντρώσεις. Δύο ηλεκτρόδια που ικανοποιούν αρκετά καλά τις παραπάνω προϋποθέσεις και που χρησιμοποιούνται συχνά είναι το ηλεκτρόδιο του καλομέλανα και το ηλεκτρόδιο αργύρου-χλωριούχου αργύρου.

Στα ηλεκτροχημικά πειράματα τα ηλεκτρόδια είναι το μέρος της χρησιμοποιούμενης διάταξης που έρχεται σε άμεση επαφή με το διάλυμα. Για το λόγο αυτό τα ηλεκτρόδια παίζουν καθοριστικό ρόλο στο αποτέλεσμα των πειραμάτων. Το υλικό της επιφάνειας των ηλεκτροδίων μπορεί να λειτουργεί ως καταλύτης στην χημική αντίδραση προς μελέτη, μπορεί και όχι. Το μέγεθος και το σχήμα τους επηρεάζει την τιμή των ρευμάτων που διέρχονται καθώς και το ύψος του θορύβου. Για να μην περιορίζεται η αντίδραση στο WE από το μέγεθος της επιφάνειας του AE αυτή δεν είναι πολύ μικρή. Αυτό κυρίως για μικρο-αισθητήρες.

3.2.7.4 Βασικές συνδεσμολογίες και κυκλώματα μετρήσεων

Εκτός της περίπτωσης όπου η έξοδος μιας αισθητήριας διάταξης είναι επαρκώς μεγάλη, χρειάζεται κάποιου είδους ενίσχυση ρεύματος. Στις γαλβανικές διατάξεις, χρησιμοποιείται συνήθως μια αντίσταση σε σειρά με την κυψέλη και μετράται η πτώση τάσεως στα άκρα της αντίστασης. Στις ηλεκτρολυτικές, εφαρμόζεται η εξωτερική τάση με πηγή τάσης και αντίσταση σε σειρά και μετράται η πτώση τάσης σε αυτήν. Και για τους δύο τύπους, αντίσταση που τοποθετείται σε σειρά επηρεάζει τόσο την ευαισθησία όσο και το χρόνο απόκρισης της διάταξης. Πρέπει να έχει μικρή τιμή. Για μια γαλβανική κυψέλη, όπου εγείρεται τάση επαρκής για την αναγωγή του οξυγόνου, η πτώση τάσης στα άκρα της αντίστασης σε σειρά είναι

$$V = IR_s \quad (3.9)$$

Όσο αυξάνεται η τιμή της αντίστασης, η αύξηση της πτώσης τάσης αρχίζει να επηρεάζει το δυναμικό της κυψέλης. Έτσι, όταν χρησιμοποιείται αμπερόμετρο για τη μέτρηση του ρεύματος της κυψέλης, πρέπει να έχει πολύ μικρή αντίσταση εισόδου. Για παράδειγμα, στη διάταξη Mancy, για αντίσταση τιμής 100Ω, η πτώση τάσης στα άκρα της αντίστασης θα είναι 1mV, αμελητέα, δηλαδή, σε σχέση με την τάση της κυψέλης, 0.7V [8]. Αντί ενός παθητικού κυκλώματος, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα ενεργητικό στοιχείο, ένας τελεστικός ενισχυτής, για τη σχεδίαση ενός κυκλώματος μέτρησης, με μεγαλύτερη σταθερότητα.

3.2.7.4.1 Ο αναστρέφων ενισχυτής

Το κύκλωμα αυτό αντιστρέφει την πολικότητα ενός σήματος και ταυτόχρονα το ενισχύει. Η ενίσχυση εξαρτάται όπως θα δούμε από το λόγο των αντιστάσεων. Στο κύκλωμά μας χρησιμοποιούμε δύο τέτοιες συνδεσμολογίες σε σειρά.

Η λειτουργία εν συντομία είναι η ακόλουθη. Είδαμε ότι αν θεωρήσουμε άπειρο κέρδος του τελεστικού, η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στις δύο εισόδους του είναι 0. Εφόσον η μη-αναστρέφουσα είσοδος είναι γειωμένη, το δυναμικό της αναστρέφουσας θα είναι 0.

$$E^- = 0$$

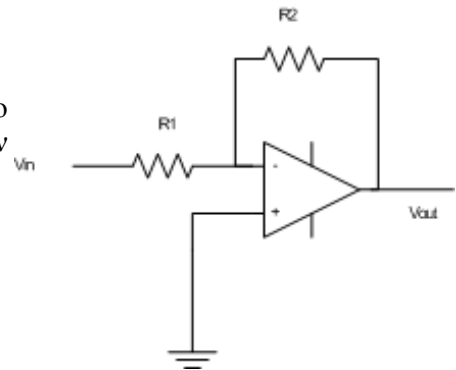
Επειδή ο ενισχυτής έχει άπειρη θεωρητικά αντίσταση εισόδου, το ρεύμα που θα διαρρέει την R_1 θα είναι ίδιο με αυτό που διαρρέει την R_2 . Οπότε:

$$i = i_1 = i_2 = V_{in}/R_1 = -V_{out} / R_2$$

Οπότε

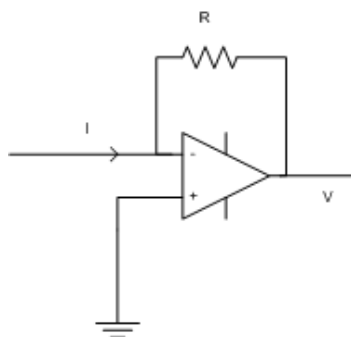
$$V_{out} = - R_2/R_1 \cdot V_{in} \quad (3.10)$$

Το κέρδος της διάταξης είναι τότε $[- R_2/R_1]$.



Σχήμα 3.10. Αναστέφουσα συνδεσμολογία.

3.2.7.4.2 Μετατροπέας ρεύματος σε τάση



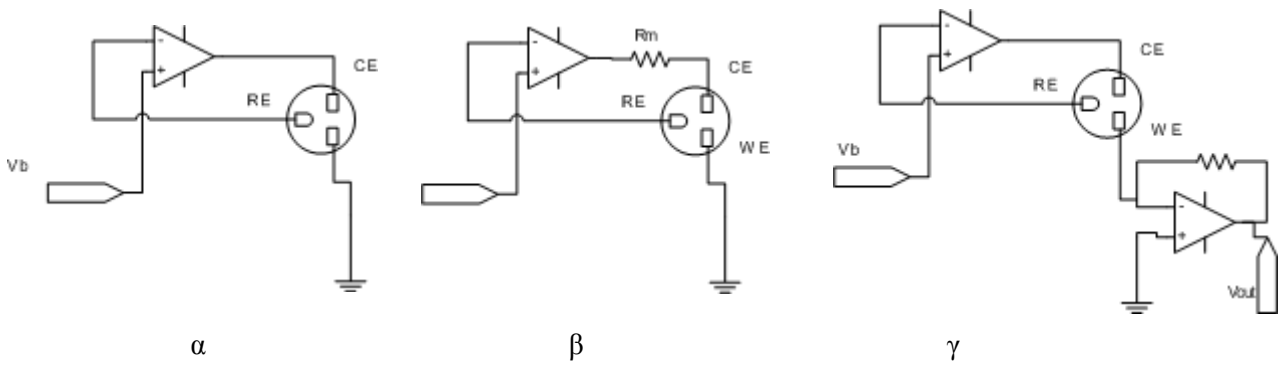
Το κύκλωμα λειτουργεί ως εξής: Το ρεύμα, I , που ρέει προς την μη-αναστρέφουσα είσοδο του τελεστικού, λόγω της, θεωρούμενης άπειρης, αντίστασης εισόδου, περνάει από την αντίσταση R . Η τάση V που δημιουργείται στην έξοδο του ενισχυτή ισούται με $I \cdot R$. Το κύκλωμα είναι ενεργό στοιχείο. Όποιο και να είναι το φορτίο που θα βάλουμε στην έξοδο του ενισχυτή, η τάση εξόδου δεν θα μεταβληθεί. Δεν θα έχουμε, δηλαδή, διαιρέτη τάσης. Το επιπλέον ρεύμα θα αντληθεί από τον τελεστικό.

$$V = I \cdot R \quad (3.11)$$

Σχήμα 3.11. Κύκλωμα μετατροπέα P-T.

3.2.7.4.3 Ο ποτενσιοστάτης

Στην απλούστερη διάταξη (α) το R_E συνδέεται στην αναστρέφουσα είσοδο του τελεστικού ενισχυτή. Το δυναμικό του W_E είναι η γείωση και το δυναμικό του R_E διατηρείται στη σταθερή τιμή V_b σε σχέση με τη γείωση. Θέλουμε να υπάρχει η δυνατότητα να μετριέται ρεύμα και αυτό μπορεί να γίνει μετρώντας το δυναμικό πάνω σε μια αντίσταση, όπως φαίνεται στο (β). Το ρεύμα θα είναι $I = V_m/R_m$. Σε μια δεύτερη προσέγγιση μετριέται το ρεύμα που διέρχεται από το W_E μέσω ενός μετατροπέα ρεύματος σε τάση (γ). Στην περίπτωση αυτή το δυναμικό του W_E μπορεί να μην είναι η γείωση, αλλά κάποια ενισχυτική συνδεσμολογία ή ένας ακόλουθος τάσης.

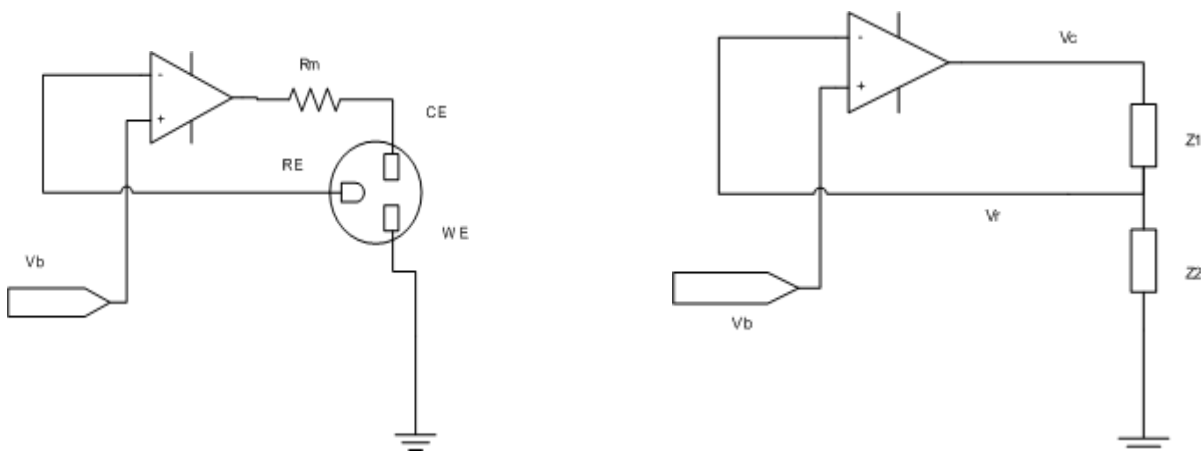


Σχήμα 3.12. Τυπικές συνδεσμολογίες ποτενσιοστάτη.

Σε κάθε μια από τις παραπάνω διατάξεις το δυναμικό του WE ελέγχεται σε σχέση με δυναμικό του RE. Το WE είναι γειωμένο και το δυναμικό της μη-αναστρέφουσας εισόδου του τελεστικού ως προς τη Γη είναι η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στο RE και το WE.

Θεωρούμε ότι ό,τι συμβαίνει στο CE δεν επηρεάζει την απόκριση του κυκλώματος. Το CE απλά επιτρέπει στα φορτία να περάσουν μέσα στην κυψέλη. Σε μακρο-ηλεκτροχημικούς αισθητήρες η υπόθεση αυτή ισχύει λόγω της μεγάλης απόστασης, σε σχέση με τα φαινόμενα διάχυσης του οξυγόνου στο διάλυμα, μεταξύ των CE και WE. Σε μικρο-ηλεκτροχημικούς αισθητήρες αυτό μπορεί να μην ισχύει.

Η λειτουργία ενός ποτενσιοστάτη



Σχήμα 3.13. Βασικό κύκλωμα του ποτενσιοστάτη και το ισοδύναμο κύκλωμα.

Ο ρόλος του τελεστικού ενισχυτή (TE) ελέγχου είναι να διατηρεί το δυναμικό μεταξύ RE και WE όσο το δυνατόν πιο κοντά στην τιμή δυναμικού της εξωτερικής πηγής E_i . στις αλλαγές της αντίστασης της κυψέλης και προσαρμόζει την έξοδο του άρα και το ρεύμα εξόδου της κυψέλης έτσι ώστε να ικανοποιείται η αρχή της ισότητας των δυναμικών. Αν χρησιμοποιηθεί μεγαλύτερη αντίσταση (R_m) θα λάβουμε μικρότερο ρεύμα.

Όσο αφορά στο ισοδύναμο κύκλωμα, η Z_1 ισοδυναμεί με την αντίσταση R_m σε σειρά με την φυσική αντίσταση του CE και την αντίσταση του διαλύματος μεταξύ των CE και RE. Η Z_2 ισοδυναμεί με την αντίσταση του WE σε σειρά με την αντίσταση του διαλύματος μεταξύ του RE και του WE.

Ένας TE ενισχύει τη διαφορά δυναμικού μεταξύ της θετικής εισόδου (non inverting input) και της αρνητικής (inverting). Αυτό εκφράζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$V_c = A (E^+ - E^-) = A (V_b - V_r) \quad (3.12)$$

όπου A ο παράγοντας ενίσχυσης ή κέρδος του TE.

Θεωρούμε ότι το ρεύμα που περνάει μέσα από το RE είναι αμελητέο, καθώς η αντίσταση εισόδου είναι πολύ μεγάλη. Το ρεύμα που διαρρέει την $Z1$ είναι ίσο με αυτό που διαρρέει την $Z2$ και ίσο με το ρεύμα που διαρρέει την κυψέλη γράφεται ως εξής:

$$I_c = V_c / (Z1 + Z2) \quad (3.13)$$

$$I_c = V_r / Z2 \quad (3.14)$$

Από τις (3.13) και (3.14) προκύπτει:

$$V_r = V_c \cdot Z2 / (Z1 + Z2) = \beta V_c \quad (3.15)$$

όπου $\beta = Z2 / (Z1 + Z2)$ το κλάσμα της τάσης εξόδου του TE που επιστρέφει στην αρνητική είσοδό του και που ονομάζεται συντελεστής ανάδρασης (feedback factor).

Από (3.12) και (3.15):

$$V_r / V_b = \beta A / (1 + \beta A) \quad (3.16)$$

Όταν το γινόμενο $\beta A \gg 1$ κάτι που ισχύει διότι $A \gg 1$ και β συγκρίσιμο με το 1, τότε:

$$V_r = V_b \quad (3.17)$$

Αποδεικνύεται, λοιπόν, ότι το συγκεκριμένο κύκλωμα πολώνει τον ηλεκτρολύτη με την τάση που επιβάλλουμε εξωτερικά.

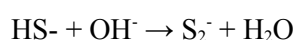
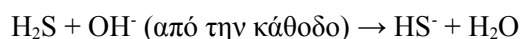
Σημείωση: το κέρδος ενός TE εξαρτάται από τη συχνότητα των σημάτων εισόδου του, και μάλιστα μειώνεται καθώς αυξάνεται η συχνότητα, αλλά επειδή τα σήματα με τα οποία θα ασχοληθούμε είναι συνεχή (dc σήματα), αυτό δεν θα μας απασχολήσει.

3.3 Παρεμβολές ηλεκτροχημικών διατάξεων από διάφορα αέρια

Η μεμβράνη επιτρέπει να διέλθουν όλα τα αέρια στο εσωτερικό της διάταξης, αλλά δεν επιτρέπει τη διέλευση διαλυμένων στοιχείων όπως NH_4 , NaOH , HCl κλπ. Κάποια αέρια φαίνεται να επηρεάζουν τις μετρήσεις [8].

H_2S και SO_2

Σε υψηλές τιμές του pH σχηματίζεται H_2S . Το H_2S είναι κατάλοιπο (by-product) της αναερόβιας αναπνοής και παράγεται κατά τη διαδικασία της αποσύνθεσης. Το χαρακτηρίζεται από δυσάρεστη οσμή. Όταν το H_2S περάσει ως αέριο μέσα στην κυψέλη:



Ιόντα θείου προσβάλουν τον άργυρο:



Το Ag^+ στην κάθοδο σε ένα ηλεκτρόδιο Hoeffner προστατεύεται από το ότι είναι αρνητικά φορτισμένη. Έτσι απωθεί τα ιόντα S_2^{2-} . Σε ένα ηλεκτρόδιο τύπου Clark η άνοδος από άργυρο Ag^+ είναι θετικά φορτισμένη, έτσι πολύ εύκολα υφίσταται "επιθέσεις" από H_2S . Το SO_2 αποτελεί επίσης μεγάλο πρόβλημα για τους περισσότερους αισθητήρες.

Αμμωνία (NH_3)

Αμμωνία κανονικά δεν υπάρχει σε ουδέτερο pH. Ή υπάρχει σε μορφή ιόντων. Σε πολύ αλκαλικό περιβάλλον, με pH πάνω από 11, σχηματίζεται αμμωνία που διέρχεται μέσω της μεμβράνης ως αέριο. Αυτό προκαλεί πρόβλημα με γαλβανικά ηλεκτρόδια Pb-Ag/Pb-Au όπου ο ηλεκτρολύτης είναι συνήθως NaOH (pH > 12).

Ήλιο (He) και Άζωτο (N)

Το ήλιο και το άζωτο διαχέονται μέσω της μεμβράνης, αλλά δεν δημιουργούν προβλήματα και παρεμβολές στην κυψέλη. Η διάχυση συνεχίζεται μέχρι να επιτευχθεί ισορροπία στις συγκεντρώσεις των αερίων ανάμεσα στις δύο πλευρές της μεμβράνης.

Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2)

Εδώ μπορεί να υπάρξει πρόβλημα με ηλεκτρόδια Hoeffner. Τα επίπεδα του CO_2 είναι συνήθως πολύ χαμηλά. Αν η συγκέντρωση του O_2 είναι 10 φορές μεγαλύτερη από την συγκέντρωση του CO_2 , τότε δεν υπάρχει πρόβλημα. Τα ηλεκτρόδια Hoeffner, γενικά, δεν προτείνεται να χρησιμοποιούνται για μετρήσεις συγκεντρώσεων ΔO κάτω του 10% του κορεσμού, όταν υπάρχει παρουσία CO_2 .

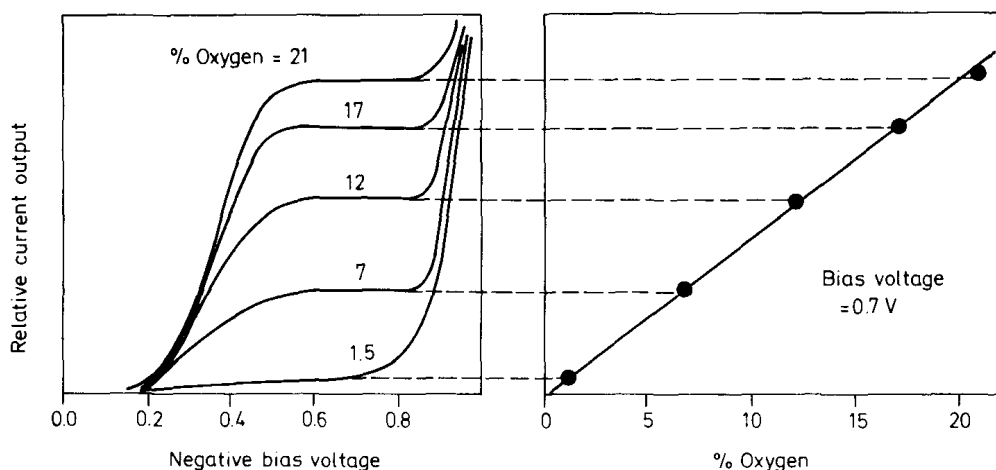
Cl_2 , Br_2 , I_2 και οξείδια του αζώτου

Τα αέρια αυτά ανάγονται υπό τάση από 0,6 ως 1,0V, οπότε προκαλούν εσφαλμένες μετρήσεις.

3.4 Θεωρία και Μοντέλα λειτουργίας

3.4.1 Θεωρία λειτουργίας

Όταν ένα ηλεκτρόδιο χρυσού πολωθεί -0.6 ως $-0.8V$ σε σχέση με ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (σε ηλεκτρολυτική ή σε γαλβανική διάταξη) σε ουδέτερο διάλυμα πχ. χλωριούχου καλίου (που δεν περιέχει ενώσεις ή ιόντα του υλικού των ηλεκτροδίων και δεν συμμετέχει στις αντιδράσεις, το διαλυμένο οξυγόνο ανάγεται στην επιφάνεια της καθόδου, δηλαδή του χρυσού. Το φαινόμενο μπορεί να παρατηρηθεί από τα διαγράμματα ρεύματος-τάσης του ζεύγους ηλεκτροδίων. Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.14 το ρεύμα αρχικά αυξάνεται με την αύξηση της τιμής της αρνητικής τάσης πόλωσης και στη συνέχεια υπάρχει μια περιοχή όπου το ρεύμα είναι σταθερό. Αυτή η επίπεδη περιοχή στο διάγραμμα υπάρχει γιατί σε αυτές τις τιμές πόλωσης η αντίδραση του οξυγόνου στην κάθοδο είναι τόσο γρήγορη ώστε ο ρυθμός της αντίδρασης περιορίζεται από τη διάχυση του οξυγόνου στην επιφάνεια της καθόδου. Αν αυξηθεί ακόμα περισσότερο η τιμή της τάσης πόλωσης το ρεύμα εξόδου του συστήματος αυξάνεται απότομα λόγω άλλων αντιδράσεων, κυρίως όμως, λόγω της αναγωγής του νερού σε υδρογόνο (ηλεκτρόλυση). Για μια ορισμένη και σταθερή τάση πόλωσης που αντιστοιχεί στην επίπεδη περιοχή του διαγράμματος μπορούμε να βαθμονομήσουμε το ρεύμα εξόδου ως προς το διαλυμένο οξυγόνο. Έτσι όταν χρησιμοποιούμε ηλεκτρόδιο αναφορά ένα ηλεκτρόδιο αργύρου/χλωριούχου αργύρου επιλέγουμε τάση πόλωσης στην περιοχή -0.6 ως $-0.8V$.



Σχήμα 3.14. Τάση πόλωσης και ρεύμα εξόδου συναρτήσει του διαλυμένου οξυγόνου. [8]

3.4.2 Μοντέλο για τη διάχυση

Για να θεωρήσουμε ότι το ρεύμα εξόδου της διάταξης είναι ανάλογο της μερικής πίεσης του διαλυμένου οξυγόνου στο δείγμα, σε διατάξεις καλυμμένες με μεμβράνη, πρέπει να προϋποθέσουμε ότι η διάχυση του οξυγόνου ελέγχεται μόνο από τη μεμβράνη που καλύπτει την κάθοδο. Η συμπεριφορά της διάταξης μπορεί να προβλεφθεί αν χρησιμοποιήσουμε ένα απλουστευμένο ηλεκτρικό μοντέλο. Για την ανάλυση θεωρούμε ότι:

- Η κάθοδος είναι λεία και η μεμβράνη εφάπτεται σχεδόν στην επιφάνεια της καθόδου έτσι ώστε το πάχος του στρώματος ηλεκτρολύτη ανάμεσα στη μεμβράνη και την κάθοδο είναι αμελητέο
- Το υγρό δείγμα γύρω από τη διάταξη είναι αρκετά κινητικό ώστε η μερική πίεση του οξυγόνου στην επιφάνεια της μεμβράνης είναι ίδια με αυτή στο σώμα του δείγματος
- Η διάχυση του οξυγόνου συμβαίνει μόνο προς μια κατεύθυνση, κάθετα προς την επιφάνεια της καθόδου

Το μοντέλο αυτό είναι το μοντέλο ενός στρώματος και μπορεί να επεκταθεί για να συμπεριλάβει και άλλα φαινόμενα άλλων στρωμάτων και θα εξεταστεί αργότερα.

Έστω ότι το σύστημα βυθίζεται σε ένα αναδευόμενο υγρό δείγμα, στο χρόνο $t=0$ και ότι η μερική πίεση του οξυγόνου αλλάζει από 0 σε p_0 . Σύμφωνα με το δεύτερο νόμο του Fick, η διάχυση περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \quad (3.18)$$

όπου D_m είναι ο συντελεστής διάχυσης του οξυγόνου διαμέσου της μεμβράνης και x η απόσταση από την επιφάνεια της καθόδου. Οι αρχικές και οι οριακές συνθήκες είναι:

$$p=0 \quad \text{για} \quad t=0 \quad (3.19)$$

$$p=0 \quad \text{για} \quad x=0 \quad (3.20)$$

$$p=p_0 \quad \text{για} \quad x=d_m \quad (3.21)$$

όπου d_m είναι το πάχος της μεμβράνης. Η πρώτη συνθήκη υποθέτει πολύ γρήγορη αντίδραση στην επιφάνεια της καθόδου.

Η λύση της εξίσωσης (3.18) είναι:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{x}{d_m} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{n\pi x} (-1)^n \sin \frac{n\pi x}{d_m} \exp(-n^2 \pi^2 D_m t / d_m^2) \quad (3.22)$$

Το ρεύμα εξόδου της διάταξης είναι ανάλογο της ροής του οξυγόνου στην επιφάνεια της καθόδου:

$$I = NFAD_m \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (3.23)$$

όπου N, F, A, D_m είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά mole οξυγόνου που ανάγεται, η σταθερά του Faraday, το εμβαδόν της επιφάνειας της καθόδου και ο συντελεστής διάχυσης αντίστοιχα. Για τη διαπερατότητα (permability) της μεμβράνης P_m ισχύει η παρακάτω σχέση:

$$P_m = D_m S_m \quad (3.24)$$

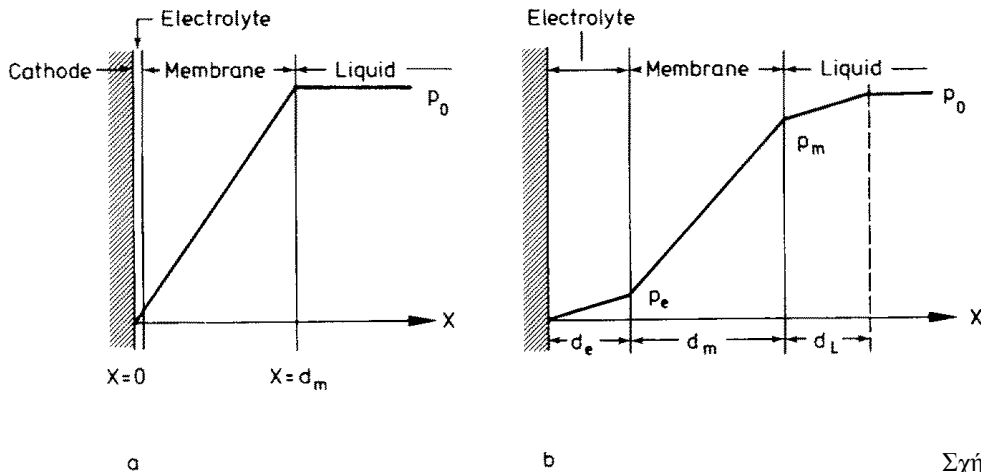
όπου S_m είναι η διαλυτότητα του οξυγόνου για τη μεμβράνη. Από τις εξισώσεις (3.22) και (3.23) το ρεύμα εξόδου ως συνάρτηση του χρόνου γράφεται:

$$I_t = NFA \frac{P_m}{d_m} p_0 \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \sin \frac{n\pi x}{d_m} \exp(-n^2 \pi^2 D_m t / d_m^2) \right] \quad (3.25)$$

Η πίεση και το ρεύμα εξόδου για μόνιμη κατάσταση δίνεται από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{x}{d_m} \quad (3.26)$$

$$I_s = NFA \frac{P_m}{d_m} p_0 \quad (3.27)$$



(a) One-layer electrode model (b) three-layer electrode model

Σχήμα 3.15. Μοντέλο ενός στρώματος και μοντέλο τριών στρωμάτων. [8]

Στη μόνιμη κατάσταση η κατανομή της πίεσης στη μεμβράνη είναι γραμμική, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.14 και το ρεύμα του ηλεκτροδίου ανάλογο με τη μερική πίεση του οξυγόνου στο δείγμα. Η σχέση (3.27) είναι η βάση για τις μετρήσεις.

Ένας σημαντικός παράγοντας είναι ο χρόνος απόκρισης του αισθητήρα. Σύμφωνα με την εξίσωση (3.25) ο χρόνος απόκρισης εξαρτάται από τον συντελεστή k :

$$k = \frac{\pi^2 D_m}{d_m^2} \quad (3.28)$$

Μεγάλη τιμή του συντελεστή k σημαίνει λεπτή μεμβράνη και/ή μεγάλο D_m , που οδηγεί σε γρήγορη απόκριση. Όμως υπό αυτές τις συνθήκες τείνει να μην ισχύει η υπόθεση της διάχυσης ελεγχόμενης από τη μεμβράνη. Έτσι πρέπει να βρεθεί ένας συμβιβασμός για την βελτιστοποίηση της λειτουργίας.

Στην πραγματικότητα οι υποθέσεις 1 και 2 που κάναμε νωρίτερα δεν ανταποκρίνονται επαρκώς στο φαινόμενο. Συνήθως υπάρχει στρώμα ηλεκτρολύτη πεπερασμένου πάχους ανάμεσα στη μεμβράνη και την κάθοδο. Ακόμα υπάρχει ένα στάσιμο λεπτό στρώμα υγρού υπάρχει στην εξωτερική επιφάνεια της μεμβράνης, παρόλο που το δείγμα μπορεί να εμφανίζει κινητικότητα π.χ. λόγω ανάδευσης. Ένα πιο ρεαλιστικό μοντέλο φαίνεται στο σχήμα 3.15 όπου λαμβάνονται υπόψη οι τρεις στρώσεις ηλεκτρολύτη-μεμβράνη-λεπτή σταθερή στρώση υγρού. Στη μόνιμη κατάσταση, η ροή J του οξυγόνου μέσω της κάθε στρώσης είναι ίδια.

$$\begin{aligned} J &= K_0 p_0 \\ &= k_{LM}(p_0 - p_m) \\ &= k_m(p_m - p_e) \\ &= k_e p_e \end{aligned} \quad (3.29)$$

όπου K_0 είναι ο συνολικός συντελεστής μεταφοράς μάζας, και τα k αναπαριστούν τους συντελεστές μεταφοράς μάζας του στρώματος υγρού, της μεμβράνης και του ηλεκτρολύτη αντίστοιχα. Η συνολική αντίσταση μεταφοράς, $1/K_0$, εκφράζεται ως το άθροισμα των επιμέρους αντιστάσεων:

$$\frac{1}{K_0} = \frac{1}{k_{LM}} + \frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_e} \quad (3.30)$$

Ξαναγράφουμε την παραπάνω εξίσωση χρησιμοποιώντας τη διαπερατότητα του οξυγόνου και το πάχος του κάθε στρώματος:

$$\frac{1}{K_0} = \frac{d_L}{P_L} + \frac{d_m}{P_m} + \frac{d_e}{P_e} \quad (3.31)$$

όπου d_L , d_e , P_L , P_e , είναι το πάχος του υγρού φιλμ, το πάχος του ηλεκτρολύτη, η διαπερατότητα του οξυγόνου στο φιλμ και στο στρώμα ηλεκτρολύτη αντίστοιχα. Η συνθήκη για να έχουμε διάχυση ελεγχόμενη από τη μεμβράνη διαμορφώνεται ως εξής:

$$\frac{d_m}{P_m} \gg \frac{d_L}{P_L} + \frac{d_e}{P_e} \quad (3.32)$$

Αυτό σημαίνει ότι απαιτείται μια σχετικά λεπτή μεμβράνη με χαμηλή διαπερατότητα του οξυγόνου, κάτι που αντιτίθεται στις απαιτήσεις για γρήγορη απόκριση. Για συγκεκριμένη γεωμετρία της καθόδου, η αντίσταση του ηλεκτρολύτη έχει συγκεκριμένη λίγο πολύ τιμή. Έτσι η συνθήκη για ακριβείς μετρήσεις γίνεται:

$$\frac{d_m}{P_m} + \frac{d_e}{P_e} \gg \frac{d_L}{P_L} \quad (3.33)$$

Όταν λαμβάνονται υπόψη οι επιμέρους αντιστάσεις το ρεύμα στη μόνιμη κατάσταση γράφεται:

$$I_s = NFA \frac{P_m}{d} p_0 \quad (3.34)$$

όπου

$$\bar{d} = d_m + \frac{P_m \cdot d_L}{P_L} + \frac{P_m \cdot d_e}{P_e} \quad (3.35)$$

Στην περίπτωση αυτή η σταθερά k γίνεται:

$$k = \frac{\pi^2 D_m}{\bar{d}_t^2} \quad (3.36)$$

όπου

$$\bar{d}_t = d_m + \sqrt{\frac{D_m}{D_L}} \cdot d_L + \sqrt{\frac{D_m}{D_e}} \cdot d_e \quad (3.37)$$

Οι εξισώσεις (3.34) και (3.36) δείχνουν ότι η τιμή στη μόνιμη κατάσταση του ρεύματος μειώνεται και ο χρόνος απόκρισης αυξάνεται όταν υπάρχει σημαντική αντίσταση μεταφοράς μάζας στο φιλμ υγρού που περιβάλλει τη μεμβράνη. Συνήθως οι αισθητήρες λειτουργούν με τέτοιο τρόπο που η αντίσταση αυτή είναι αμελητέα και αυτό επιτυγχάνεται αν χρησιμοποιηθούν μεμβράνες χαμηλής διαπερατότητας ως προς το οξυγόνο και ανάδευση του δείγματος.

Μερικές φορές η υπόθεση διάχυσης προς μια κατεύθυνση (υπόθεση 3) δεν είναι ικανοποιητική, ειδικά όταν η διάμετρος της καθόδου είναι μικρή σε σχέση με το πάχος της μεμβράνης. Συχνά η απόκριση παρουσιάζει υστέρηση και ο διπλασιασμός της επιφάνειας της καθόδου δεν οδηγεί σε διπλασιασμό της τιμής του ρεύματος εξόδου. Μοντέλα που ανταποκρίνονται καλύτερα στην πραγματικότητα χρησιμοποιούν πλάγια διάχυση και πολλαπλές στρώσεις.

3.5 Σχεδιασμός

Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν παρουσιαστεί πολλά σχέδια για την κατασκευή ηλεκτροχημικών αισθητήρων διαλυμένου οξυγόνου. Γενικά πρέπει κατά το σχεδιασμό να λαμβάνονται υπόψη οι παρακάτω απαιτήσεις:

- η βαθμονόμηση πρέπει να είναι σταθερή για μεγάλο χρονικό διάστημα, δηλαδή να μην υπάρχει ανάγκη συνεχούς βαθμονόμησης
- το ρεύμα εξόδου πρέπει να είναι αρκετά μεγάλο και γραμμικό ως προς τη συγκέντρωση (ή τη μερική πίεση) του διαλυμένου οξυγόνου στο δείγμα
- η επίδραση της ροής του δείγματος πρέπει να είναι μικρή
- ο χρόνος απόκρισης πρέπει να είναι σύντομος
- η μέτρηση πρέπει να είναι ανεξάρτητη των θερμοκρασιακών αλλαγών του δείγματος
- η διάταξη πρέπει να αντέχει στις ενδεχόμενες απαιτήσεις για υψηλές πιέσεις

Ανάλογα βέβαια με την εφαρμογή δίνεται βαρύτητα σε ορισμένα από τα παραπάνω κατά το σχεδιασμό.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συνοπτικά τα χαρακτηριστικά διαφόρων τύπων αισθητήρων.

Τύπος	Clark	Mancy	Mackereth	Borkowsky-Johnson	Kimmich-Kreuzer	Μικρο-ηλεκτροδιακός
Λειτουργία	Ηλεκτρολυτική	Γαλβανική	Γαλβανική	Γαλβανική	Ηλεκτρολυτική	Ηλεκτρολυτική
Υλικά καθόδου-ανόδου	Pt-Ag/AgCl	Ag-Pb	Ag-Pb	Ag-Pb	Pt-Ag/AgCl	Pt-Ag/AgCl
Κάθοδος (σχήμα/μέγεθος)	Δίσκος/2mm Φ	Δίσκος/6mm Φ	Δίσκος-/6cm Φ, 5.8cm μήκος	Σπιδάλ/6mm Φ	Λεπτός δακτύλιος/3mm πάχος, 1mm Φ	Ημισφαιρική / 0.2-1.0mm Φ
Μεμβράνη (υλικό/πάχος)	Πολυαιθυλένιο /25μm	Πολυαιθυλένιο /25μm	Πολυαιθυλένιο /75μm	Teflon, FEP/ 50μm	Teflon, FEP/ 6μm	Πολυστιρένιο/ 1μm
Ηλεκτρολύτης	KCl sat	1M KOH	K ₂ HPO ₄ sat	pH 3, διάλυμα οξικού άλατος (acetate)	pH 8, διάλυμα φωσφορικού άλατος	0.2M KCl
Ρεύμα εξόδου (μΑ) για 25°C (Κορεσμός/ μηδενικό οξυγόνο)	6 / 0.001-0.01	10 / 0.2	200 / αμελητέο	10 / 0.001	0.12 / 0.0005	0.0003 / 0.00001
Χρόνος απόκρισης για 25°C	15s (95%)	5.6s (95%)	60s (90%)	60s (95%)	0.4s (95%)	0.1-0.05s (95%)
Σταθερότητα	Παρέκκλιση 2% ημερησίως	Σταθερό για 3 εβδομάδες	Καμία βαθμονόμηση για 6 μήνες	Παρέκκλιση 0.5% ημερησίως, χρόνος ζωής: 1 έτος	Παρέκκλιση 2% ημερησίως	Παρέκκλιση 1-2% ανά ώρα

3.5.1 Μέταλλα ηλεκτροδίων διαλυμένου οξυγόνου

Η αναγωγή του διαλυμένου οξυγόνου σε ηλεκτρόδια Pt, Pd, Ag, Ni, Au, Pb και άλλων μετάλλων μελετήθηκε από τους Sawyer και Interrante. Παρατήρησαν ότι η αναγωγή του οξυγόνου σε οξειδωμένα μεταλλικά ηλεκτρόδια εξαρτάται από το pH, ενώ σε ηλεκτρόδια που είχαν αναχθεί, η αναγωγή του οξυγόνου είναι ανεξάρτητη του pH. Ακόμα παρατήρησαν ότι ο μηχανισμός της αναγωγής του οξυγόνου είναι σύμπλοκος λόγω μιας λεπτής στρώσης οξειδίου που καλύπτει τις επιφάνειες των μετάλλων εκτός από τις περιπτώσεις των Ag και Au. Οι Evans και Lingane έδειξαν ότι ακόμα και η επιφάνεια χρυσού εμφανίζει φαινόμενα αλλοίωσης (aging effects). Οι Mancy et al προτίμησαν τον άργυρο για περισσότερη σταθερότητα, αλλά ο άργυρος προσβάλλεται εύκολα από παρουσία θείου [8].

Για ηλεκτρολυτικές διατάξεις χρησιμοποιήθηκαν ως υλικά για καθόδους τα Pt, Ag, Rh και για ηλεκτρόδια αναφοράς τα Ag, Ag/AgCl, Ag/Ag₂O και το ηλεκτρόδιο καλομέλινα. Ο χρυσός σε σχέση με την πλατίνα ως κάθοδος προτιμάται γιατί είναι λιγότερο ευάλωτο σε προσβολές από ορισμένα αέρια, κυρίως το H₂S. Όσο αφορά τα ηλεκτρόδια αναφοράς, αυτά πρέπει να έχουν σχετικά μεγάλη επιφάνεια για να αποτρέπεται η πόλωσή τους. Συνήθως χρησιμοποιείται το Ag/AgCl, αλλά οι Carrit και Kanwisher προτίμησαν το Ag/Ag₂O επειδή έδινε περισσότερη σταθερότητα στη διάταξή τους. Όταν χρησιμοποιηθεί ηλεκτρολύτης με χλώριο, η συγκέντρωση των ιόντων χλωρίου πέφτει καθώς καταναλώνεται από την άνοδο και αντικαθίσταται από OH⁻ που δημιουργούνται από την αναγωγή του του οξυγόνου στην κάθοδο. Κατά αυτόν του τρόπο, το Ag/AgCl σταδιακά μετατρέπεται σε Ag/Ag₂O και δεδομένου ότι οι τάσεις αναφοράς των δύο υλικών διαφέρουν (+0.222V και +0.35V αντίστοιχα), μπορεί να προκληθεί αλλαγή στην ευαισθησία του αισθητήρα, εκτός αν έχει μεγάλου εύρους επίπεδη περιοχή στο διάγραμμα ρεύματος-τάσης.

Τα φαινόμενα αλλοίωσης των ηλεκτρολυτικών αισθητήριων διατάξεων, που προκαλούν αλλαγή στη βαθμονομημένη κλίμακα ή ασταθή απόκριση, περιλαμβάνουν απόθεση ιόντων αργύρου στην επιφάνεια της πλατίνας, οξείδωση της καταλυτικής επιφάνειας, εκτεταμένη απόθεση χλωριούχου αργύρου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου αναφοράς. Η επιφάνεια της καθόδου μπορεί να καθαριστεί μηχανικά. Ο χλωριούχος άργυρος μπορεί να αφαιρεθεί με εμβάπτιση σε 15% NH₄OH. Έχει ακόμα αναφερθεί από τους Barr et al ότι αν η πλατίνα λειτουργήσει ως άνοδος περιοδικά, εμφανίζει μεγαλύτερη σταθερότητα.

Για γαλβανικές διατάξεις χρησιμοποιούνται συνήθως άργυρος ως κάθοδος και μόλυβδος ως άνοδος. Άλλοι συνδυασμοί είναι άργυρος-αλουμίνιο, πλατίνα-αλουμίνιο, πλατίνα-μόλυβδος, χρυσός-ψευδάργυρος, χρυσός-μόλυβδος. Οι γαλβανικές διατάξεις είναι λιγότερο ευάλωτες σε μολύνσεις (poisoning), αλλά έχουν περιορισμένο χρόνο ζωής λόγω της σταδιακής οξείδωσης της επιφάνειας της ανόδου. Ο χρόνος ζωής είναι μεγαλύτερος όταν έχουμε δείγματα με μικρότερη τάση οξυγόνου. Το στρώμα οξειδίου στην επιφάνεια της ανόδου μπορεί να απομακρυνθεί με εμβάπτιση σε 20 CH₃COOH ή 20% HCl.

3.5.2 Ηλεκτρολύτες

Η αντίδραση της αναγωγής συμβαίνει μέσα στο σώμα του ηλεκτρολύτη, έτσι η σταθερότητα του αισθητήρα συνδέεται με τη σύνθεση, το pH, και τον όγκο του ηλεκτρολύτη. Όσο αφορά τις ηλεκτρολυτικές διατάξεις, ο ηλεκτρολύτης συμμετέχει στην αντίδραση, οπότε χρειάζεται ανανέωσή του ανά τακτά χρονικά διαστήματα (πχ. έχουμε εξάντληση ιόντων χλωρίου). Γενικά το pH δεν επηρεάζει τη αντίδραση για καθαρή μεταλλική επιφάνεια ηλεκτροδίου, αλλά έχει παρατηρηθεί ότι επηρεάζει στην περίπτωση καθόδου οξειδωμένου μετάλλου. Η διαλυτότητα των μετάλλων των ηλεκτροδίων στον ηλεκτρολύτη πρέπει να είναι χαμηλή. Η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη μπορεί να σχετίζεται με την τάση πόλωσης. Σε αυτή την περίπτωση αλλαγή στη συγκέντρωση λόγω εξάτμισης ή διάχυσης νερού μέσω της μεμβράνης μπορεί να καταστήσει τη διάταξη ασταθή [8].

Για τις ηλεκτρολυτικές διατάξεις, πιο συνηθισμένος ηλεκτρολύτης είναι το χλωριούχο κάλιο, KCl, που δίνει σταθερή κλίμακα βαθμονόμησης για αρκετά μεγάλα χρονικά διαστήματα (πάνω από 48 ώρες) [8]. Ορισμένες φορές που έχουμε παρουσία διοξειδίου του άνθρακα στο δείγμα, αυτό διαχέεται μέσω της μεμβράνης και αλλάζει το pH του ηλεκτρολύτη με ότι αυτό μπορεί να συνεπάγεται. Για την εξάλειψη της μικρής επίδρασης της παρουσίας διοξειδίου του άνθρακα, ο Seveninghaus χρησιμοποίησε 0.5M NaHCO₃ + 0.1 KCl με pH 9. Διάλυμα φωσφορικού άλατος έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για αυτόν το σκοπό. Οι Carrit και Kanwisher χρησιμοποίησαν 0.5M KOH για τη διάταξή τους γιατί έδινε μεγαλύτερη σταθερότητα σε σχέση

με ηλεκτρολύτη χλωριούχου καλίου. Ένα πρόβλημα που παρατηρήθηκε 64 όταν χρησιμοποιούνται πολύ αλκαλικοί ηλεκτρολύτες είναι η παρεμβολές από διοξείδιο του άνθρακα. Ο Pittman χρησιμοποίησε NH_4Cl λόγω του ότι το χλωριούχο κάλιο προκάλεσε καταστροφή της ταινίας σιλκόνης που χρησιμοποίησε ως μεμβράνη.

Όσο αφορά τις γαλβανικές διατάξεις οι Mancy et al προτίμησαν 1M KOH επειδή το KCl έδινε υψηλό παραμένον ρεύμα και δεν διατηρούσε καθαρή την επιφάνεια της ανόδου. Η διαλυτότητα του αργύρου στον KCl είναι υψηλή. Στην αρχική σχεδίαση της κυψέλης του, ο Mackereth χρησιμοποίησε κορεσμένο διάλυμα KHCO_3 , αλλά σε εργασίες άλλων, βρέθηκε ότι ένα μείγμα κορεσμένου K_2CO_3 και KHCO_3 αποδίδει καλύτερη σταθερότητα εξαλείφοντας τις επιδράσεις του διαλυμένου CO_2 . Όταν χρησιμοποιείται διάλυμα διττανθρακικού άλατος ως ηλεκτρολύτης μια λευκή στρώση δημιουργείται από αποθέσεις ανθρακικού άλατος στην επιφάνεια ανόδου από μόλυβδο. Όταν χρησιμοποιείται KOH η άνοδος διατηρείται καθαρή. Οι Borkowsky και Johnson πειραματίστηκαν με 5M οξικού οξέος (acetic acid) + 0.5M οξικού άλατος του νατρίου (sodium acetate) + 0.1M οξικού άλατος μολύβδου (lead acetate). Αυτός ο συνδυασμός έχει χαμηλό pH ίσο με 3 έτσι το διαλυμένο διοξείδιο του άνθρακα δεν επηρεάζει αν διαχυθεί στην κυψέλη.

Ο Brookman πειραματίστηκε με όλους σχεδόν τους ηλεκτρολύτες που παρουσιάζονται στον πίνακα και κατέληξε στο συμπέρασμα ότι μόνο οι KCl και K_2HPO_4 δίνουν γραμμική απόκριση μέχρι υψηλές τιμές της μερικής πίεσης του οξυγόνου. Επειδή ο KCl έδινε υψηλό παραμένον ρεύμα πρότεινε τη χρήση του K_2HPO_4 . Μάλιστα πέτυχε γραμμική απόκριση για μερική πίεση από 1.5×10^{-2} ως 10^3mmHg . Οι Evangelista et al χρησιμοποίησαν 50% κατ'όγκο KI ως ηλεκτρολύτη και μπόρεσαν να μετρήσουν διαλυμένο οξυγόνο σε εύρος μερών ανά δισεκατομμύριο (ppb). Οι Sawyer και Interrante έδειξαν ότι παρόλο που η αναγωγή του οξυγόνου είναι ανεξάρτητη του pH, εξαρτάται από την συγκέντρωση του ιωδίου. Η αντίδραση της αναγωγής αλλάζει και δημιουργείται λεπτή στρώση PtI_2 στην επιφάνεια της ανόδου από πλατίνα [8].

Ένα πρόβλημα που προκύπτει με τους ηλεκτρολύτες είναι η σταδιακή απώλεια του διαλύτη (solvent) διαμέσου της μεμβράνης λόγω διάχυσης ή εξάτμισης. Έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι για τον περιορισμό του προβλήματος αυτού. Μια είναι η χρήση μεγαλύτερου δοχείου για τον ηλεκτρολύτη που μπορεί να παρέχει διαλύτη στο λεπτό στρώμα ηλεκτρολύτη μεταξύ της μεμβράνης και της ανόδου. Στην περίπτωση αυτή πρέπει η οδός ανάμεσα στο στρώμα ηλεκτρολύτη και το δοχείο να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερη για να έχουμε όσο γίνεται μικρότερο παραμένον ρεύμα. Μια άλλη λύση είναι να έχουμε ηλεκτρολύτη στη μορφή gel ή πάστα. Ένα πλεονέκτημα αυτού είναι ότι το παραμένον ρεύμα γίνεται μικρότερο επειδή η διαπερατότητα του οξυγόνου είναι γενικά χαμηλότερη σε πιο παχύρρευστα μέσα. Ο Hitchman έδειξε ότι η προσθήκη 0.01M KH_2PO_4 , που είναι υγροποιημένο άλας, σε 2.33M KCl αποτρέπει την απώλεια του διαλύτη και επιμηκύνει το χρόνο ζωής των διατάξεων σημαντικά. Όταν δεν χρησιμοποιείται ένας αισθητήρας πρέπει, για να μην έχουμε απώλεια του διαλύτη και αλλοίωση της σύνθεσης του ηλεκτρολύτη, να αποθηκεύεται σε νερό. Πρόσφατα έχει μελετηθεί η χρήση στερεού ηλεκτρολύτη. Οι Niedrach και Stoddard μελέτησαν μια διάταξη με μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων (ion exchange).

Ηλεκτρολύτης		
Ηλεκτρολυτικές	Clark	KCl sat
	Lubbers et al	0.2M KCl
	Sevenringhaus	0.5M NaHCO_3 + 0.1M KCl
	Carrit-Kanwisher	0.5M KOH
	Kimmich-Kreuzer	Διάλυμα φωσφορικού άλατος (pH 8-9)
	Pittman	NH_4Cl
Γαλβανικές	Mancy et al	1M KOH
	Mackereth	KHCO_3 sat
	Rowley	NaHCO_3 sat
	Parker-Clifton	10%w/w K_2HPO_4
	Borkowsky-Johnson	Διάλυμα οξικού άλατος (acetate)
	Brookman	1M K_2HPO_4
	Evangelista et al	50%w/w KI
	Harrison-Melbourne	30%w/w K_2CO_3 + 10%w/w KHCO_3

3.5.3 Μεμβράνες

Η ιδανική μεμβράνη πρέπει να έχει σχετικά χαμηλή διαπερατότητα (permability) οξυγόνου και υψηλή διαχυτικότητα (diffusivity). Η διαπερατότητα πρέπει να είναι χαμηλή για να είμαστε σίγουροι ότι η μεμβράνη ελέγχει τη διάχυση, όπως φαίνεται και από την εξίσωση (3.32). Η υψηλή διαχυτικότητα δίνει συντομότερο χρόνο απόκρισης, όπως φαίνεται από την (3.28).

Το ρεύμα εξόδου, όπως δείχνει η εξίσωση (3.27) είναι συνάρτηση του πάχους και της διαπερατότητας του οξυγόνου της μεμβράνης, οπότε αλλαγή στις ιδιότητες της μεμβράνης επηρεάζει την ευαισθησία της διάταξης. Σημαντικοί παράγοντες είναι επίσης η διαπερατότητα του CO₂ και του νερού. Η διαπερατότητα της μεμβράνης ως προς το νερό πρέπει να είναι χαμηλή για να αποτρέπεται η απώλεια του διαλύτη από το διάλυμα, κάτι που μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη. Η χαμηλή διαπερατότητα ως προς το διοξείδιο του άνθρακα είναι αναγκαία διότι όπως είδαμε η παρουσία του ενδέχεται να επηρεάζει τις μετρήσεις. Η μεμβράνη πρέπει, ακόμα, να είναι ισχυρή μηχανικά και χημικά αδρανής.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται διάφορα υλικά μεμβρανών και οι ιδιότητές τους. Από τα στοιχεία του πίνακα φαίνεται ότι το πολυπροπυλένιο είναι καλύτερο από το Teflon διότι έχει χαμηλότερη διαπερατότητα ως προς το οξυγόνο και το διοξείδιο του άνθρακα. Το Teflon όμως έχει μεγαλύτερη θερμοκρασιακή αντίσταση, καθώς και πολύ χαμηλή διαπερατότητα ως προς το νερό.

Σε βιολογικές εφαρμογές, η ανάπτυξη μικροοργανισμών ή η επικάλυψη με σκόνη στην εξωτερική επιφάνεια της μεμβράνης είναι η κύρια αιτία σφαλμάτων στις μετρήσεις. Η επικάλυψη με σκόνη λειτουργεί ως πρόσθετη μεμβράνη, ενώ οι μικροοργανισμοί εμποδίζουν την κίνηση του οξυγόνου προς την κάθοδο. Χρειάζεται συχνή βαθμονόμηση σε τέτοιες περιπτώσεις. Μπορούμε να αντιληφθούμε ότι υπάρχει τέτοιου είδους πρόβλημα από την επιμήκυνση του χρόνου απόκρισης. Στον πίνακα παρουσιάζονται οι ιδιότητες διαφόρων υλικών που χρησιμοποιούνται ως μεμβράνες [8]:

Υλικό	O ₂		CO ₂		H ₂ O	Heat resistanse
	P _m (10 ⁻¹⁰ cc s ⁻¹ cm ⁻¹ (mmHg) ⁻¹)	D _m (10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹)	P _m (10 ⁻¹⁰ cc s ⁻¹ cm ⁻¹ (mmHg) ⁻¹)	P _m (vap)	Absorption (24h, %)	(°C)
Teflon FEP	4.4	1.07	9.9	29	0.01	227-274
Polypropylene	1.2	1.62	3.9	51	0.005	132-149
Polyethylene low dens	3.0		16.0	95	0.01	82-93
Med density	2.4		10.4	51	0.01	104
Hi density	1.1		3.4	22	0	121
Polyesterene	2.1		5.3	624	0.06	80-96
Polyester	0.05		0.09	148	0.8	300
Silicone	480		2530	16900	-	-

3.5.4 Το παραμένον ρεύμα

Κατά το σχεδιασμό ενός αισθητήρα ΔΟ πρέπει να γίνει προσπάθεια να ελαχιστοποιηθεί όσο γίνεται περισσότερο το παραμένον ρεύμα (residual current), δηλαδή το ρεύμα εξόδου για μηδενική συγκέντρωση οξυγόνου. Κανονικά θα έπρεπε για μηδενική συγκέντρωση το ρεύμα να είναι μηδενικό. Υπάρχουν τέσσερις βασικές αιτίες για την παρουσία παραμένοντος ρεύματος:

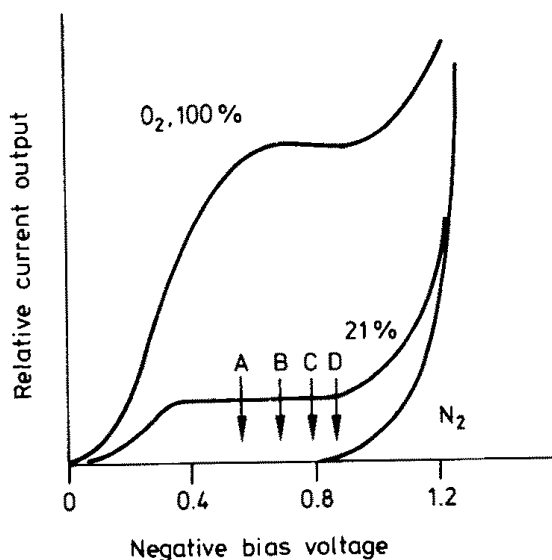
- Οι ενεργές χημικά προσμίξεις (impurities) ή ξένες ουσίες στον ηλεκτρολύτη, αλλά και τα μέταλλα των ηλεκτροδίων
- Η διαρροή ρεύματος,
- Η λανθασμένη τάση πόλωσης και
- Η διάχυση του οξυγόνου από και προς το δοχείο του ηλεκτρολύτη.

Αισθητήρες που έχουν σχεδιαστεί λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω έχουν μικρό παραμένον ρεύμα εξόδου. Η επίδραση ξένων ουσιών στον ηλεκτρολύτη που μπορούν να αναχθούν ή να οξειδωθούν είναι συνήθως εμφανής βραχυπρόθεσμα. Αυτό συμβαίνει διότι η κάθοδος εξουδετερώνει αυτές τις ουσίες στο αρχικό στάδιο της λειτουργίας του αισθητήρα.

Η διαρροή ρεύματος ανάμεσα στην άνοδο και την κάθοδο μέσω του μονωτικού υλικού, το οποίο δεν έχει άπειρη αντίσταση, αποτελεί συνήθως πρόβλημα για αισθητήρες μικρού μεγέθους. Αν θεωρήσουμε ότι το παραμένον ρεύμα οφείλεται μόνο σε αυτόν τον παράγοντα, τότε μπορούμε να πούμε ότι αυτό είναι ίσο με $i_{rc} = V_{bias}/r$. Για μικροηλεκτρόδια χρησιμοποιείται συνήθως γυαλί που έχει πολύ υψηλή αντίσταση.

Όσο αφορά την τάση πόλωσης, όπως έχει εξηγηθεί πρέπει να βρίσκεται ανάμεσα στις τιμές που ορίζουν την επίπεδη περιοχή του διαγράμματος ρεύματος-τάσης. Αν η τάση πόλωσης είναι υψηλότερη από την τιμή του σημείου D στο σχήμα 3.16, θα παρατηρηθεί παραμένον ρεύμα λόγω της αναγωγής του νερού. Αν πολώσουμε σε τάση χαμηλότερη από του σημείου A, η κλίμακα βαθμονόμησης δεν θα είναι γραμμική. Η πόλωση πρέπει να γίνεται σε τιμές υψηλές τιμές της επίπεδης περιοχής για μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα, ανάμεσα δηλαδή στα B και C.

Το σχήμα της καμπύλης εξαρτάται από το υλικό των ηλεκτροδίων, τη συγκέντρωση και το είδος του ηλεκτρολύτη και το μέγεθος της καθόδου, οπότε η σωστή περιοχή στην οποία πρέπει να ανήκει η τάση πόλωσης ποικίλει ανάλογα. Γενικά, οι κάθοδοι μεγάλου μεγέθους έχουν πιο μεγάλου εύρους επίπεδες περιοχές στο διάγραμμά τους, ενώ οι μικρές έχουν στενές και όχι τόσο ξεκάθαρες.



Σχήμα 3.16. Διάγραμμα ρεύματος-τάσης για τον συνδυασμό Pt-Ag/AgCl. [8]

Τέλος όσο αφορά τη διάχυση του οξυγόνου προς τα πίσω, αυτή συμβαίνει όταν το διαλυμένο οξυγόνο που έχει διαχυθεί προς το δοχείο ηλεκτρολύτη, από το λεπτό στρώμα και την κάθοδο, διαχέεται προς το στρώμα όταν θέλουμε να μετρήσουμε το οξυγόνο σε δείγμα με διαφορετική συγκέντρωση. Σχεδιασμοί που έχουν μεγαλύτερη οδό ηλεκτρολύτη από το δοχείο μέχρι το λεπτό στρώμα και/ή στρώμα μικρότερου πάχους εξαλείφουν το φαινόμενο αυτό.

3.5.5 Συγκριτικός πίνακας

Ηλεκτρολυτικοί	Γαλβανικοί
Χρειάζεται εξωτερική τάση για να πολωθούν τα ηλεκτρόδια	Δεν χρειάζεται εξωτερική τάση, τα ηλεκτρόδια αυτοπολώνονται
Χρειάζεται “χρόνος προθέρμανσης” πριν χρησιμοποιηθεί ο αισθητήρας, για να επέλθει ισορροπία στον ηλεκτρολύτη	Ο αισθητήρας συνεχώς λειτουργεί, ανάγοντας το οξυγόνο, οπότε δεν απαιτείται αναμονή για τη χρήση του
Η άνοδος οξειδώνεται, ενδεικτικά από Ag σε AgCl, μόνο για όσο η διάταξη πολώνεται, δηλαδή η αλλοίωση γίνεται αργά, αλλά το AgCl μένει προσκολλημένο στην επιφάνεια της ανόδου	Η άνοδος οξειδώνεται, ενδεικτικά Zn σε Zn(OH) ₂ , συνεχώς, επειδή η διάταξη είναι συνεχώς πολωμένη και λειτουργεί, δηλαδή η αλλοίωση γίνεται σύντομα, αλλά αυτό αποκολλάται και διαλύεται στον ηλεκτρολύτη

3.6 Βαθμονόμηση

Οι αισθητήρες διαλυμένου οξυγόνου μπορούν να δώσουν την τιμή του διαλυμένου οξυγόνου με τρεις τρόπους:

- ποσοστό του κορεσμού,
- μερική πίεση του οξυγόνου,
- συγκέντρωση.

3.6.1 Το ποσοστό του κορεσμού

Η βαθμονόμηση γίνεται τοποθετώντας τον αισθητήρα σε υγρό μέσο. Το υγρό μπορεί να κορεστεί από αέρα παρέχοντας φυσαλίδες μέσα σε αυτό. Το δείγμα πρέπει να έχει συγκεκριμένη θερμοκρασία.

Μηδενική συγκέντρωση, δηλαδή 0% του κορεσμού μπορεί να επιτευχθεί παρέχοντας φυσαλίδες καθαρού αέριου αζώτου που τελικά απομακρύνει το οξυγόνο από το δείγμα. Το ίδιο γίνεται και με χημικές μεθόδους όπως είναι η προσθήκη θειώδους άλατος του νατρίου που αντιδρά άμεσα με το οξυγόνο και δημιουργεί αναερόβιες συνθήκες. Η αναλογία του όγκου κορεσμένου διαλύματος θειώδους νατρίου (Na₂SO₃) που πρέπει να προστεθεί προς τον όγκο του υγρού είναι 1/50. Πιο συγκεκριμένα πρέπει να προσθέσουμε σε δείγμα 300mL 0.08M ή 3g θειώδους νατρίου [8]. Το **100% του κορεσμού** θεωρείται το οξυγόνο για δείγμα κορεσμένο με ατμοσφαιρικό αέρα και όχι κορεσμένο με καθαρό οξυγόνο. Έτσι μπορούμε να μετρήσουμε και ποσοστά μεγαλύτερα του 100%. Η συγκέντρωση κορεσμού είναι συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας. Σημείωση: Τα μεγέθη *συγκέντρωση κορεσμού* και *διαλυτότητα* είναι ισοδύναμα.

3.6.2 Υπολογισμός συγκέντρωσης κορεσμού σε δεδομένη πίεση, θερμοκρασία και αλμυρότητα

Έχουν προταθεί διάφοροι τρόποι υπολογισμού της συγκέντρωσης κορεσμού, που βασίζονται σε πειραματικά κυρίως δεδομένα και παρέχουν τις σχετικές συναρτήσεις. Πρέπει να εφαρμοστεί και ο διορθωτικός παράγοντας αλμυρότητας και διορθωμένη ως προς την αλμυρότητα τιμή πρέπει να χρησιμοποιηθεί για την κατά τη βαθμονόμηση στο σημείο του 100% κορεσμένου αέρα. Η επίδραση της αλμυρότητας είναι πολύ μικρή και τις περισσότερες φορές μπορεί να παραβλεφθεί, αφού αλμυρότητα της τάξης του 1ppt επιφέρει σφάλμα γύρω στο 0.2%.

3.6.2.1 Μοντέλο Weiss

Ο Weiss (1970) [23] προτείνει την παρακάτω εξίσωση για την διαλυτότητα δηλαδή το ποσοστό του κορεσμού του οξυγόνου, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, T , σε °C και της αλμυρότητας, S , σε ppt. Για το επίπεδο της θάλασσας (πίεση 760mmHg) η εξίσωση είναι:

$$\ln(DO_{sat} \text{ (σε ml/L)}) = -173,4292 + 249,6339 \cdot 100 / (273,15 + T) + 143,3483 \cdot \ln((273,15 + T) / 100) - 21,8492 \cdot (273,15 + T) / 100 + S(-0,033096 + 0,014259 \cdot (273,15 + T) / 100 - 0,0017 \cdot ((273,15 + T) / 100)^2) \quad (3.38)$$

$$DO_{sat} \text{ (mg/L)} = 1,4276 \cdot DO_{sat} \text{ (ml/L)} \quad (3.39)$$

οπότε

$$DO_{sat} \text{ (mg/L)} = \exp(\ln(DO_{sat} \text{ (ml/L)})) \cdot 1,4276 \quad (3.40)$$

Το σφάλμα από την εξίσωση αυτή είναι μικρότερο από 0,02ml/L. Για να συμπεριλάβουμε και την επίδραση της βαρομετρικής πίεσης, χρησιμοποιούμε τις παρακάτω εξισώσεις (Colt, 1984) [22]:

$$\log_{10}(P_{wv}) = 8,10765 - (1750,286 / (235 + T)), T \text{ σε } ^\circ\text{C} \quad (3.41)$$

Οπότε:

$$DO_{sat_final} \text{ (mg/L)}(h) = DO_{sat} \text{ (mg/L)} * [P - P_{wv}] / (P_0 - P_{wv}) \quad (3.42)$$

όπου P_{wv} είναι η πίεση εξάτμισης του νερού όπως αυτή προκύπτει από τις εξισώσεις, P η ατμοσφαιρική πίεση σε mmHg για να έχουμε την τιμή του κορεσμού για πίεση σε επίπεδο διαφορετικό από αυτό της θάλασσας ($P_0=760$). Ο Colt προτείνει τον ακόλουθο τύπο για την εύρεση της πίεσης στα διάφορα υψόμετρα, αλλά λόγω των μεταβολών της πίεσης από τη θερμοκρασία και τις καιρικές συνθήκες είναι ακριβέστερο να μετράμε την πίεση με ένα βαρόμετρο.

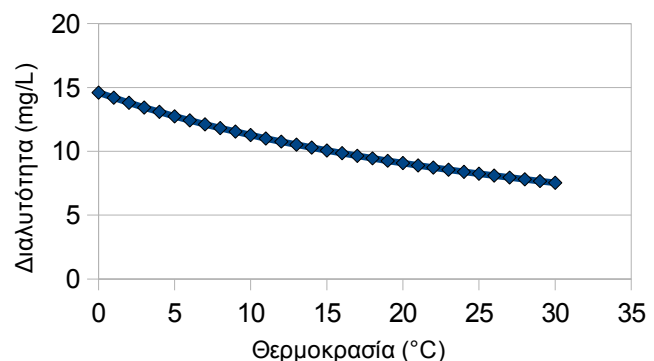
$$\log_{10} P = 2.88.814 - \frac{h}{19748,2} \quad (3.43)$$

Σε οποιαδήποτε περίπτωση, αν έχουμε το ποσοστό του κορεσμού καθορίζουμε τη συγκέντρωση, σε δεδομένη θερμοκρασία, πολλαπλασιάζοντας το ποσοστό του κορεσμού που έχουμε μετρήσει με την συγκέντρωση κορεσμού που υπάρχει στον πίνακα στο παράρτημα.

$$\text{Ποσοστό κορεσμού}_{\text{δεδομένη θερμοκρασία}} = \frac{DO_{\text{μετρούμενο}}}{DO_{sat}} \quad (3.44)$$

Πίνακας. Αλμυρότητα διάφορων δειγμάτων νερού.

Δείγμα	Αλμυρότητα (ppt)
Πόσιμο νερό	0,1
Όριο πόσιμου νερού	0,5
Όριο για άρδευση	2
Υφάλμυρο νερό	0,5 - 30
Θαλασσινό νερό	30 - 50 (~0,5M NaCl)



Διάγραμμα 3.17. Διαλυτότητα οξυγόνου – θερμοκρασία, μοντέλο Weiss.

3.6.3 Βαθμονόμηση με βάση τη μερική πίεση

Οι αισθητήρες διαλυμένου οξυγόνου μετράνε την μερική πίεση του οξυγόνου (ή την ενεργή συγκέντρωση) και όχι την πραγματική συγκέντρωση. Η κλίμακα βαθμονόμησης για τη μερική πίεση μπορεί να βρεθεί από την κλίμακα του ποσοστού του κορεσμού, όταν είναι γνωστή η ατμοσφαιρική πίεση.

3.6.3.1 Οι νόμοι Henry και Dalton

Η διαλυτότητα ενός αερίου σε ένα διαλύτη είναι ανάλογη της πίεσης του αερίου πάνω από το υγρό (Henry). Αυτό εκφράζεται με τη σχέση:

$$P=K \cdot C \quad (3.45)$$

όπου P είναι η μερική πίεση του αερίου πάνω από το διαλύτη, C η συγκέντρωσή του στο διαλύτη και K η σταθερά του Henry που εξαρτάται από τη θερμοκρασία και είναι διαφορετική για κάθε ζεύγος αερίου-διαλύτη [11].

Αν διαφορετικά αέρια αναμειχθούν και περιοριστούν σε συγκεκριμένο όγκο και σε δεδομένη θερμοκρασία, κάθε αέριο έχει πίεση ίδια με αυτή που θα είχε αν καταλάμβανε το χώρο αυτό μόνο του (Dalton). Η πίεση του μείγματος είναι συνολικά το άθροισμα των μερικών πιέσεων των επιμέρους αερίων [22]. Η μερική πίεση είναι ανάλογη με τον αριθμό των mole του αερίου στο μείγμα. Όταν διοχετεύσουμε αέρα με φυσαλίδες μέσα σε νερό διαλύεται περίπου το 20% του οξυγόνου που θα διαλυόταν αν διοχετεύαμε καθαρό οξυγόνο σε ίδια πίεση.

$$\text{Διαλυτότητα (mg/L)} \cdot \text{ποσοστό στον αέρα (\%)} = \text{ΔΟ (mg/L ή ppm)} \quad (3.46)$$

Όταν αέρας και νερό βρίσκονται σε ισορροπία, σε γνωστή θερμοκρασία, η μερική πίεση του οξυγόνου $P(O_2)$ είναι:

$$P(O_2)_{ισορ} = [P - P(H_2O)] \cdot 0.2095 \quad (3.47)$$

όπου P είναι βαρομετρική πίεση, P_{uv} η πίεση εξάτμισης του νερού στη δεδομένη θερμοκρασία και 0.2095 είναι το ποσοστό του οξυγόνου στον ατμοσφαιρικό αέρα.

Η πίεση εξάτμισης του νερού είναι η πίεση που ασκείται από ατμό (νερού) που είναι σε ισορροπία με τις όχι αέριες φάσεις του. Όταν ο ατμός νερού βρίσκεται μαζί με άλλο αέριο η πίεση εξάτμισης θεωρείται ότι είναι η μερική πίεση. Η μέγιστη σταθερή τιμή σε ισορροπία καλείται πίεση εξάτμισης ισορροπίας ή κορεσμού (equilibrium/saturation vapor pressure) και αυξάνεται εκθετικά με τη θερμοκρασία του αερίου.

Για να μετατρέψουμε την τιμή του ποσοστού του κορεσμού σε μερική πίεση χρειαζόμαστε την μερική πίεση που αντιστοιχεί στο 100% του κορεσμού, την πίεση, την πίεση εξάτμισης του νερού, τη θερμοκρασία και το μετρούμενο ποσοστό. Οπότε θα είναι:

$$P(O_2) = [P(B) - P(H_2O)] \times 0.2095 \times [(\text{τιμή \%sat})/100] \quad (3.48)$$

Ένα αέριο σε επαφή με το νερό θα εισέλθει σε αυτό μέχρι η μερική πίεση του αερίου στο νερό να γίνει ίδια με τη μερική πίεση του αερίου στον αέρα πάνω από το νερό. Όταν συμβεί αυτό έχουμε ισορροπία ή συνθήκες κορεσμού.

Πρέπει να πούμε ότι είναι σύνηθες να μετράμε ποσοστά ή μερικές πιέσεις πάνω από την τιμή ισορροπίας, μέχρι αυτή να επιτευχθεί. Ο όρος **τάση** αναφέρεται στην πίεση του αερίου στο αέρα πάνω από το νερό που χρειάζεται για να διατηρήσει μια μετρούμενη μερική πίεση διαλυμένου οξυγόνου στο νερό. Για τον προσδιορισμό της τάσης η μερική πίεση του οξυγόνου στην ατμόσφαιρα (159,2 mmHg) πολλαπλασιάζεται με τον παράγοντα $DO_{\text{μετρούμενο}}/DO_{\text{sat}}$.

3.6.3.2 Πίεση εξάτμισης του νερού

3.6.3.2.1 Μοντέλο “ITS90”

Για την εύρεση της πίεσης εξάτμισης κορεσμού του νερού έχουν προταθεί πολλά μοντέλα. Οι εξισώσεις του μοντέλου “ITS90” [12] παρουσιάζουν σφάλματα πολύ μικρής τάξης. Η εξίσωση του μοντέλου για πίεση πάνω από την υγρή φάση του νερού είναι η ακόλουθη:

$$\ln P(H_2O) = \sum_{i=0}^6 g_i T^{i-2} + g_7 \ln T$$

όπου η πίεση εξάτμισης είναι σε Pa και T η θερμοκρασία σε kelvin. Οι συντελεστές του μοντέλου είναι οι: $g_0 = -2.8365744 \times 10^3$, $g_1 = -6.028076559 \times 10^3$, $g_2 = 1.954263612 \times 10^1$, $g_3 = -2.737830188 \times 10^{-2}$, $g_4 = 1.6261698 \times 10^{-5}$, $g_5 = 7.0229056 \times 10^{-10}$, $g_6 = -1.8680009 \times 10^{-13}$, $g_7 = 2.7150305$.

Η παραπάνω εξίσωση αντιστοιχεί στην ιδανική κατάσταση. Είδαμε ότι υπό την παρουσία άλλου αερίου η τιμή διαφέρει. Η τιμή αυτή είναι η ενεργή πίεση εξάτμισης (effective saturation vapor pressure), $P'(H_2O)$.

$$P'(H_2O) = P(H_2O) \cdot f$$

όπου f ο διορθωτικός παράγοντας.

$$f = \exp \left[a \left(1 - \frac{P'(H_2O)}{P} \right) + b \left(\frac{P}{P'(H_2O)} - 1 \right) \right]$$

$$a = \sum_{i=0}^3 A_i t^i$$

$$\ln b = \sum_{i=0}^3 B_i t^i$$

όπου P η πίεση σε ίδιες μονάδες με την $P(H_2O)$, t η θερμοκρασία σε K, και οι συντελεστές είναι:

$$A_0 = -1.6302041 \times 10^{-1}, A_1 = 1.8071570 \times 10^{-3}, A_2 = -6.7703064 \times 10^{-6}, A_3 = 8.5813609 \times 10^{-9}, \\ B_0 = -5.9890467 \times 10^1, B_1 = 3.4378043 \times 10^{-1}, B_2 = -7.7326396 \times 10^{-4}, B_3 = 6.3405286 \times 10^{-7}.$$

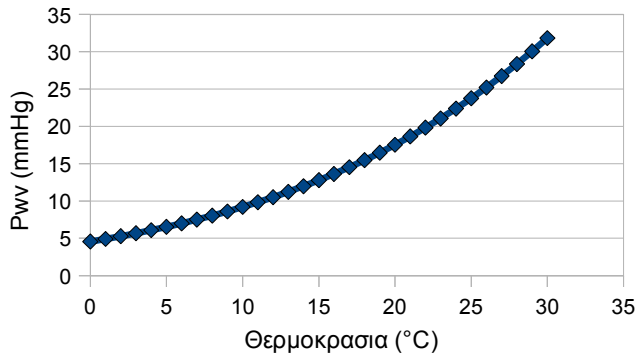
Τα σφάλματα που εισάγονται στις μετρήσεις μας από τα σφάλματα υπολογισμού του παραπάνω μοντέλου θεωρούνται αμελητέα, λόγω της μικρής τάξης μεγέθους (0.1 ppm για 0 ως 100°C).

3.6.3.2.2 Εξίσωση μοντέλου Weiss

Επαναλαμβάνουμε εδώ την εξίσωση:

$$\log (P_{wv}) = 8,10765 - (1750,286 / (235 + T)), T \text{ σε } ^\circ C \quad (3.49)$$

Προκύπτει η παρακάτω γραφική παράσταση πίεσης εξάτμισης (mmHg)– θερμοκρασίας ($^\circ C$)



Διάγραμμα 3.18. Πίεση εξάτμισης του νερού (mmHg) - θερμοκρασία ($^\circ C$).

3.6.4 Βαθμονόμηση με βάση τη συγκέντρωση

Η κλίμακα βαθμονόμησης βασισμένη στη μερική πίεση μπορεί να μετατραπεί σε κλίμακα συγκέντρωσης όταν είναι γνωστή η διαλυτότητα του οξυγόνου στο υγρό. Η διαλυτότητα εκφράζεται συνήθως με το συντελεστή Bunsen, α , που ορίζεται ως ml O_2 που απορροφάται από 1ml υγρού στους $0^\circ C$ και 1atm πίεση του O_2 .

$$\alpha = \frac{V_g}{V_s} \frac{273.15}{T} \quad (3.50)$$

όπου V_g , V_s , T είναι ο όγκος του αερίου που απορροφάται, ο όγκος του υγρού που απορροφά και η απόλυτη θερμοκρασία αντίστοιχα. Για το οξυγόνο, η πίεση μπορεί να μετατραπεί σε συγκέντρωση με το νόμο του Henry:

$$c = P(O_2) / H \quad (3.51)$$

όπου H είναι η σταθερά του Henry. Η σχέση που συνδέει τα α και H είναι [8]:

$$H = \frac{22.414 P}{1000\alpha} \quad (3.52)$$

όπου P η πίεση σε (mmHg). Έχει σημειωθεί ότι σημειωθεί ότι η συγκέντρωση του οξυγόνου αλλάζει με την αλλαγή της αλμυρότητας. Όσο αφορά στη βαθμονόμηση για συνεχείς μακροχρόνιες μετρήσεις πρέπει να αναφερθούν εκτός από την ελάττωση της ευαισθησίας του αισθητήρα ότι η κλίμακα βαθμονόμησης μπορεί να γίνει μη-γραμμική.

3.7 Χρόνος απόκρισης

Η μεταβατική απόκριση ενός αισθητήρα είναι σημαντικός παράγοντας όταν χρειάζεται να μετρήσουμε σχετικά σύντομες αλλαγές στην συγκέντρωση οξυγόνου. Ο χρόνος απόκρισης ο χρόνος που χρειάζεται ο αισθητήρας για να φτάσει σε ένα συγκεκριμένο ποσοστό της τιμής του ρεύματος μόνιμης κατάστασης για μια στοιχειώδη αλλαγή στη συγκέντρωση. Το ποσοστό αυτό, η κλασματική απόκριση, ορίζεται ως εξής:

$$\Gamma = \frac{I_t - I_0}{I_s - I_0}$$

όπου I_t το στιγμιαίο-μεταβατικό ρεύμα και I_s το ρεύμα μόνιμης κατάστασης και I_0 το ρεύμα εξόδου τη στιγμή $t=0$. Το ποσοστό που χρησιμοποιείται συνήθως είναι 90 ή 95%.

Θεωρητικά μπορούμε να υπολογίσουμε το χρόνο απόκρισης με βάση κάποιο μοντέλο. Για το μοντέλο του ενός στρώματος η κλασματική απόκριση Γ για μια στοιχειώδη αλλαγή στη συγκέντρωση είναι:

$$\Gamma = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 kt) \quad (3.53)$$

όπου k ορίζεται από την εξίσωση (.11). Η εξίσωση γράφεται:

$$\Gamma = 1 - 2 \exp(-kt) + 2 \sum_{n=2}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 kt) \quad (3.54)$$

και φαίνεται ότι για $\Gamma > 0.4$ η σειρά άπειρων όρων μπορεί να παραλειφθεί και η σταθερά k είναι η αρνητική κλίση της καμπύλης

$$\{\ln(1-\Gamma) - t\}.$$

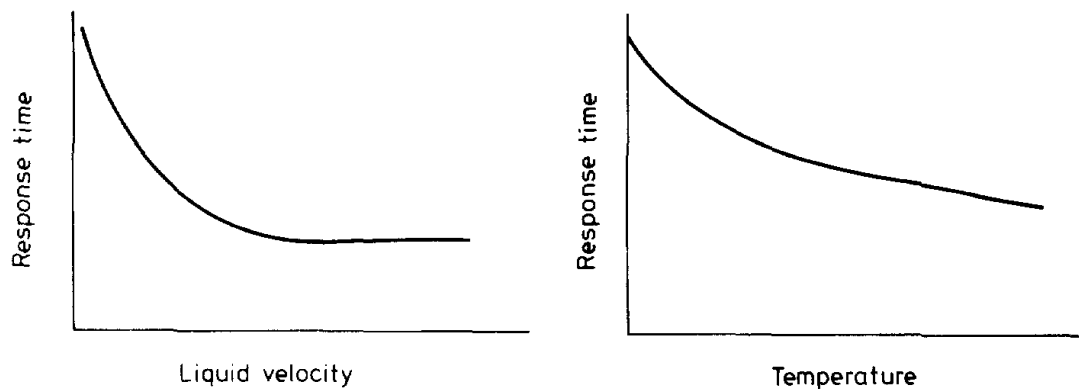
Οι παράγοντες που επηρεάζουν το χρόνο απόκρισης προκύπτουν από τις εξισώσεις (3.28) και (3.53). Μια λεπτότερη μεμβράνη με υψηλή διαχυτικότητα ως προς το οξυγόνο αναμένεται να παρουσιάσει πολύ σύντομο χρόνο απόκρισης.

Όταν χρησιμοποιήσουμε το μοντέλο των τριών στρωμάτων η παράμετρος d_m στην εξίσωση (3.28) αντικαθίσταται από την \bar{d}_t που ορίζεται από την εξίσωση (3.37). Τότε ένα στρώμα ηλεκτρολύτη πάχους D_L συγκρίσιμο με το D_m , αναμένεται να επιβραδύνει το χρόνο απόκρισης. Γενικά ο χρόνος αυξάνεται για μείωση στην ταχύτητα του υγρού και με την αύξηση του ιξώδους του.

Η θερμοκρασία επίσης επηρεάζει το χρόνο απόκρισης, αφού η διαχυτικότητα της μεμβράνης, D_m , είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας.

$$D_m = D_m^* \cdot \exp(-E_D/RT) \quad (3.55)$$

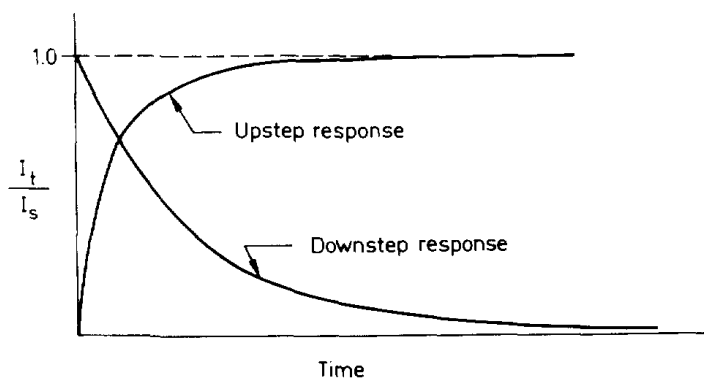
όπου D_m^* , E_D , R , T είναι η διαχυτικότητα στη θερμοκρασία βάσης, η ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης, η σταθερά των αερίων και η απόλυτη θερμοκρασία αντίστοιχα. Από την παραπάνω εξίσωση φαίνεται ότι η διαχυτικότητα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 3.19. Διαγράμματα χρόνου απόκρισης ως συνάρτησης της ταχύτητας του υγρού και της θερμοκρασίας. [8]

3.7.1 Το φαινόμενο της υστέρησης

Σχεδόν πάντα στους αισθητήρες εμφανίζεται καθυστέρηση στο τελευταίο 20% του χρόνου απόκρισης καθώς και διαφορετικός χρόνος για μετάβαση σε αυξημένη συγκέντρωση από το χρόνο για μετάβαση σε μειωμένη (φαινόμενο της υστέρησης). Είδαμε ότι αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι το δοχείο του ηλεκτρολύτη είναι κοντά στην κάθοδο, και ότι αυτό το φαινόμενο μπορεί να εξαλειφθεί διατηρώντας το δοχείο μακριά από την κάθοδο ή κάνοντας λεπτότερο το στρώμα ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 3.10. Το φαινόμενο της υστέρησης του χρόνου απόκρισης. [8]

Έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα πολλών στρωμάτων που λαμβάνουν υπόψη πλάγια διάχυση τα οποία προσπαθούν να προβλέψουν την ουρά της απόκρισης αλλά αυτό δεν χρειάζεται τις περισσότερες εφαρμογές. Με μια μεμβράνη Teflon πάχους 25μm σε θερμοκρασία δωματίου ο χρόνος απόκρισης των 15s είναι συνήθως εύκολο να επιτευχθεί με κατάλληλο σχεδιασμό. Οι μικροαισθητήρες πετυχαίνουν χρόνο απόκρισης περίπου 0.1s λόγω της πολύ λεπτής μεμβράνης [8].

3.8 Η επίδραση της θερμοκρασίας

Το σφάλμα σε μια μέτρηση μπορεί να είναι μεγάλο αν δεν λάβουμε υπόψη τη θερμοκρασία του δείγματος. Εκτός από τα χαρακτηριστικά της διάταξης, από τη θερμοκρασία επηρεάζεται και η διαλυτότητα του οξυγόνου. Για παράδειγμα, η διαλυτότητα αλλάζει με ρυθμό 2%/°C στους 25°C. Γενικά, ο συντελεστής θερμοκρασίας της διάταξης θεωρείται ότι μεταβάλλεται 3%/°C, οπότε το συνδυασμένο σφάλμα που εισάγεται σε αυτήν την περίπτωση είναι 5%/°C στη χειρότερη περίπτωση. Είναι σαφές ότι ο έλεγχος της θερμοκρασίας του δείγματος (ενδεικτικά ±0.1°C) είναι απαραίτητος για να έχουμε ακριβείς μετρήσεις.

Η εξίσωση του Arrhenius μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διαχυτικότητα και τη διαλυτότητα της μεμβράνης, D_m , S_m :

$$S_m = S_m^* \cdot \exp(-\Delta H / RT) \quad (3.56)$$

όπου ΔH η θερμότητα του διαλύματος (heat of solution) και αφού η διαπερατότητα είναι το γινόμενο της διαχυτικότητας και της διαλυτότητας της μεμβράνης, από τις (3.55) και (3.56) προκύπτει ότι:

$$P_m = P_m^* \cdot \exp(-E / RT) \quad (3.57)$$

όπου $E = \Delta H + RT$ η ενέργεια ενεργοποίησης. Ακόμα, ο συντελεστής διάχυσης του οξυγόνου, D_{O_2} στον ηλεκτρολύτη εξαρτάται, σύμφωνα με τη θεωρία Eyring, από τη θερμοκρασία με ανάλογο τρόπο [15].

$$D_{O_2} = D_{O_2}^* \cdot \exp(-E / RT) \quad (3.58)$$

Θεωρώντας αμελητέο το πάχος του λεπτού στρώματος ηλεκτρολύτη μεταξύ καθόδου και μεμβράνης, η επίδραση της θερμοκρασίας στο συντελεστή διάχυσης δεν λαμβάνεται υπόψη. Τότε το ρεύμα της μόνιμης κατάστασης από την εξίσωση (3.27) είναι:

$$I_T = NFA \frac{P_0}{d_m} \cdot P_m \exp(-E / RT) \quad (3.59)$$

Η εξίσωση γράφεται:

$$I_T = A_1 \exp(-A_2 / T) \quad (3.60)$$

$$A_1 = NFA \frac{P_0}{d_m} \cdot P_m \quad , \quad A_2 = E / R \quad (3.61), (3.62)$$

Το διάγραμμα του λογαρίθμου του ρεύματος εξόδου προς το λόγο 1/T είναι ευθεία γραμμή. Η ευαισθησία αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας λογαριθμικά. Οι συντελεστές θερμοκρασίας όταν δίνονται ανά °C είναι σωστοί προσεγγιστικά για ένα περιορισμένο εύρος τιμών θερμοκρασίας. Ο A_2 είναι συνάρτηση των ιδιοτήτων της μεμβράνης, ενώ ο συντελεστής A_1 είναι συνάρτηση και του εμβαδού της καθόδου.

3.8.1 Θερμοκρασιακή αντιστάθμιση

Η θερμοκρασιακή αντιστάθμιση ενός αισθητήρα μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους. Ο απλούστερος και ίσως ο ακριβέστερος είναι με καμπύλες βαθμονόμησης που αντιστοιχούν σε δεδομένη θερμοκρασία.

Άλλος τρόπος είναι με χρήση NTC θερμίστορ. Η αντίσταση ενός θερμίστορ δίνεται από την σχέση:

$$R_T = B_1 \exp(B_2/T) \quad (3.63)$$

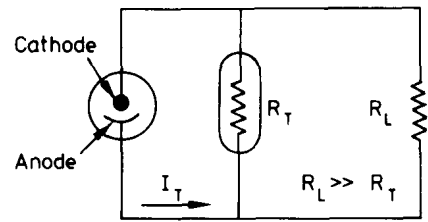
όπου οι παράμετροι B_1 και B_2 είναι χαρακτηριστικές σταθερές του κάθε θερμίστορ.

Ένα πρότυπο κύκλωμα με θερμίστορ φαίνεται στο σχήμα 3.12. Αν ένα θερμίστορ χρησιμοποιηθεί ως φορτίο και το όργανο μέτρησης της τάση στα άκρα του έχει πολύ μεγάλη αντίσταση εισόδου, η τάση που μετράμε είναι:

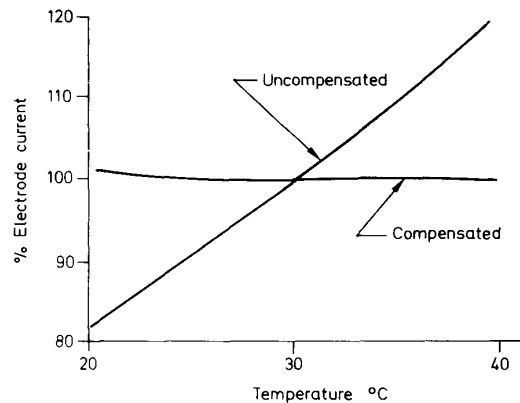
$$V_T = I_T R_T = A_1 B_1 \exp((B_2 - A_2)/T) \quad (3.64)$$

έτσι όταν $B_2 = A_2$ η μετρούμενη τάση είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας. Υπάρχουν βέβαια και άλλα κυκλώματα που κάνουν θερμοκρασιακή αντιστάθμιση.

Πρέπει να αναφερθεί ότι η αντιστάθμιση έχει νόημα μόνο για την μόνιμη κατάσταση, διότι λόγω του ότι το θερμίστορ αντιδρά συνήθως πιο γρήγορα από τον αισθητήρα, κατά τη μεταβατική κατάσταση δεν έχουμε την προσδοκώμενη λειτουργία.



Σχήμα 3.21. Κύκλωμα για θερμοκρασιακή αντιστάθμιση. [8]



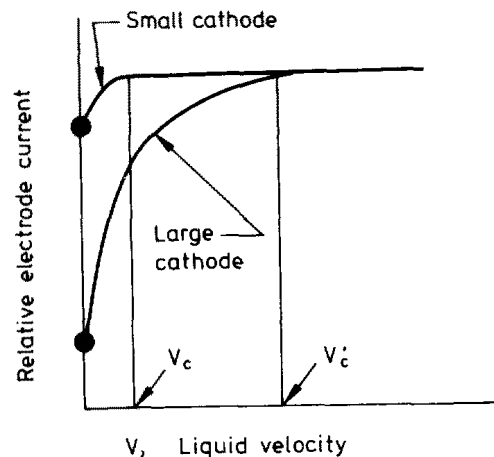
Σχήμα 3.22. Η έξοδος με και χωρίς τη χρήση θερμίστορ για αντιστάθμιση. [8]

3.9 Η επίδραση του υγρού στάσιμου στρώματος νερού στο εξωτερικό της μεμβράνης

Όταν το δείγμα είναι στάσιμο η βαθμίδα της διάχυσης εκτείνεται βαθύτερα στο δείγμα. Όταν όμως το δείγμα αναδύεται, η βαθμίδα της διάχυσης περιορίζεται στο λεπτό στάσιμο φιλμ υγρού στο εξωτερικό της μεμβράνης. Σε έναν αισθητήρα η ευαισθησία γίνεται μεγαλύτερη και ο χρόνος απόκρισης μικρότερος για αναδεδυόμενο δείγμα. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται εξάρτηση από τη ροή. Η *κάθοδος μικρότερης επιφάνειας απαιτεί μικρότερη ροή* (ή ταχύτητα ανάδευσης) του δείγματος έτσι ώστε να έχουμε διάχυση ελεγχόμενη από τη μεμβράνη, κάτι που όπως είδαμε είναι το ζητούμενο.

Θεωρητικά η επίδραση του λεπτού στάσιμου φιλμ μπορεί να προβλεφθεί από την εξίσωση (.17). Με δεδομένη τη μερική πίεση του οξυγόνου, το ρεύμα εξόδου για τη μέτρηση στην αέρια φάση, I_G , και στην υγρή φάση, I_L , είναι:

$$I_G = NFAP_m \left(\frac{1}{d'} \right) p_0 \quad (3.65)$$



Σχήμα 3.23. Ταχύτητα ροής - ρεύμα εξόδου. [8]

$$I_L = NFAP_m \frac{1}{d' + \frac{P_m}{P_L} d_L} p_0 \quad (3.66)$$

$$\text{όπου } d' = d_m + \frac{P_m}{P_e} d_e \quad (3.67)$$

Έτσι, προκύπτει:

$$\frac{I_L}{I_G} = \frac{1}{1+L} \quad (3.68)$$

$$\text{όπου } L = \frac{P_m/d'}{P_L/d_L} \quad (3.69)$$

Η σημαντικότητα της αντίστασης του υγρού φιλμ μπορεί να καθοριστεί από την παράμετρο L που δίνεται από την εξίσωση (3.69), η οποία είναι ο λόγος του συντελεστή μεταφοράς μάζας του φιλμ και του συντελεστή της μεμβράνης και του στρώματος ηλεκτρολύτη. Το L μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά από τις μετρούμενες τιμές των I_G και I_L , και την σχέση (3.68).

3.10 Χρήση και συντήρηση ηλεκτροχημικών αισθητήρων διαλυμένου οξυγόνου

Γενικά, από τους κατασκευαστές παρέχονται οι απαραίτητες οδηγίες χρήσεις με την αγορά ενός αισθητήρα, οι οποίες σχετίζονται με ορισμένα βασικά θέματα που παρουσιάζονται παρακάτω. Κάθε διάταξη βέβαια έχει τις ιδιαιτερότητές τις όσο αφορά τη χρήση και τη συντήρησή της.

Κατά τη **διαδικασία αντικατάστασης του ηλεκτρολύτη**, πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή ώστε να μην παγιδευτούν φυσαλίδες αέρα μέσα στο δοχείο του ηλεκτρολύτη, γιατί μπορεί να προσεγγίσουν την κάθοδο και να προκαλέσουν παρεμβολές στις μετρήσεις. Ακόμα κατά τη διαδικασία αυτή, στην οποία μπορεί να χρειαστεί η απόσπαση της μεμβράνης ή της κεφαλής του αισθητήρα, πρέπει κατά την επανατοποθέτηση η απόσταση μεμβράνης και καθόδου να είναι συγκεκριμένη και σταθερή, καθότι είδαμε ότι το λεπτό στρώμα ηλεκτρολύτη ανάμεσά τους επηρεάζει την ακρίβεια των μετρήσεων. Η αντικατάσταση πρέπει να γίνεται στο διάστημα που ορίζει ο κάθε κατασκευαστής.

Ο **εκφυλισμός των ηλεκτροδίων** μπορεί να αποκαλυφθεί ελέγχοντας περιοδικά την έξοδο του αισθητήρα. Μια διάταξη με εκφυλισμένα ηλεκτρόδια έχει πιο μεγάλο χρόνο απόκρισης και απώλεια γραμμικότητας της κλίμακας βαθμονόμησης. Η διαδικασίες καθαρισμού έχουν περιγραφεί σε προηγούμενο κεφάλαιο.

Όσο αφορά στις **μεμβράνες**, πρέπει να ελέγχεται ότι είναι καθαρές και σε καλή κατάσταση. Αν ο αισθητήρας χρησιμοποιείται σε περιβάλλον όχι εργαστηριακό, μπορεί να αναπτυχθούν στη μεμβράνη διάφοροι οργανισμοί και να εμποδίζουν τη ροή του οξυγόνου προς τον ηλεκτρολύτη, δημιουργώντας ένα επιπλέον στρώμα με μεγάλη αντίσταση μεταφοράς μάζας.

Η **τοποθέτηση** του αισθητήρα μέσα στο δείγμα παίζει καθοριστικό ρόλο στην ακρίβεια των μετρήσεων. Η παρουσία φυσαλίδων σε επαφή με τη μεμβράνη επηρεάζουν την ακρίβεια. Πρέπει να δοθεί προσοχή ώστε ο αναδευτήρας, αν υπάρχει, να μην ωθεί τις φυσαλίδες στη μεμβράνη. Ενδεχομένως η τοποθέτηση του αισθητήρα με τη μεμβράνη προς τα πάνω να εξαλείφει την πιθανή παρεμβολή από φυσαλίδες. Ακόμα πρέπει η **ταχύτητα της ροής** να είναι μεγαλύτερη από την ελάχιστη τιμή V_c που έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Αυτό, μπορεί να γίνει με χρήση αναδευτήρα. Κατά τη χρήση, πρέπει ακόμα διατηρούνται σε απόσταση συσκευές που μπορούν με το μαγνητικό τους πεδίο να προκαλέσουν παρεμβολές. Τα καλώδια από τα οποία περνάει το ρεύμα του ηλεκτροδίου εργασίας είναι μεγάλου μήκους αγωγοί οπότε σε αυτούς μπορεί να επαχθεί ρεύμα από ένα σχετικά ισχυρό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο.

3.11 Άλλες μέθοδοι μέτρησης διαλυμένου οξυγόνου

3.11.1 Οπτική μέθοδος

Η οπτική τεχνολογία, δηλαδή η τεχνολογία που εκμεταλλεύεται τη φωτοβολία, θεωρείται εναλλακτική των ηλεκτροχημικών. Περιλαμβάνει την μέτρηση χαρακτηριστικών της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας που προέρχεται από μια αντίδραση που περιλαμβάνει φωτοβολία. Παρόλο που τα οφέλη της νέας αυτής τεχνολογίας είναι εμφανή, δεν έχει αντικαταστήσει την ηλεκτροχημική τεχνολογία, λόγω του ότι έχει αποκτηθεί μεγάλη εμπειρία από τα πολλά έτη που χρησιμοποιείται. Μερικά οφέλη της τεχνολογίας αυτής είναι ότι δεν χρησιμοποιείται ηλεκτρολύτης, δεν καταναλώνεται οξυγόνο γιατί δεν γίνεται αντίδραση με αυτό, δεν έχουμε απαίτηση για ανάδευση του δείγματος, δεν υπάρχουν (δεν έχουν αναφερθεί) πηγές παρεμβολών εντός των υδάτινων συστημάτων.

3.11.1.1 Βασικές έννοιες

3.11.1.1.1 Φθορισμός

Η εκπομπή φωτός από ένα σώμα, η οποία δεν οφείλεται στην υψηλή του θερμοκρασία καλείται φωταύγεια (luminescence). Ένα σύστημα που εκπέμπει ακτινοβολία χάνει ενέργεια. Πρέπει και κάποιο είδος ενέργειας να εφαρμόζεται στο σώμα. Η απορρόφηση πραγματοποιείται για διακριτά ποσά ενέργειας, τα κβάντα. Η ενέργειά τους δίνεται από τη σχέση:

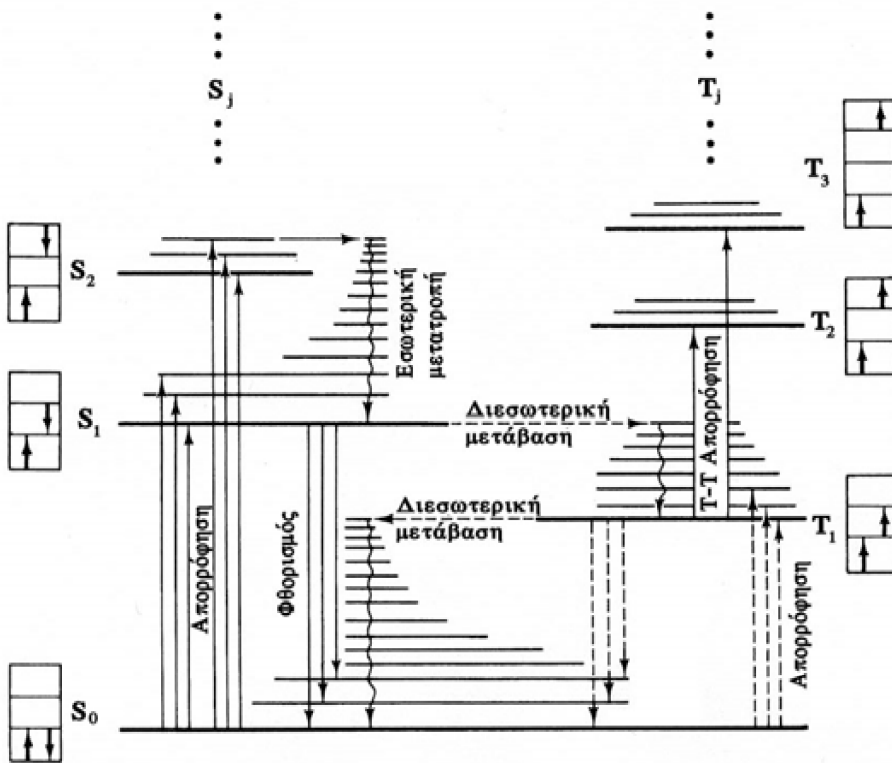
$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (3.70)$$

όπου h η σταθερά του Planck ($6,62 \cdot 10^{-27}$ erg/s). Κάθε μόριο κατέχει μια σειρά ενεργειακών σταθμών και μπορεί να μεταβεί σε μια υψηλότερη στάθμη με την απορρόφηση κβάντου φωτεινής ακτινοβολίας, ενέργειας ίσης με τη διαφορά των δύο ενεργειακών επιπέδων. Σε κάθε ηλεκτρονιακή στάθμη αντιστοιχεί και ένα πλήθος δονητικών επιπέδων του μορίου. Η βασική στάθμη συμβολίζεται με S_0 , η διεγερμένη μονήρης με S_i και η διεγερμένη τριπλή κατάσταση με T_i . Η διαφορά μονήρους και τριπλής διεγερμένης κατάστασης σχετίζεται με το συνολικό σπιν των ηλεκτρονίων της στάθμης. Σε ένα πολυατομικό μόριο, η βασική καταλαμβάνεται από άρτιο πλήθος ηλεκτρονίων που συνδυάζονται σε ζεύγη με αντιπαράλληλα σπιν. Η πολλαπλότητα (M) μιας στάθμης, που εκφράζεται με την τροχιακή στροφορμή, σχετίζεται με το συνολικό σπιν της στάθμης (S) μέσω της σχέσης:

$$M = 2S + 1 \quad (3.71)$$

Έτσι στην περίπτωση ζευγών ηλεκτρονίων με αντιπαράλληλα σπιν, το συνολικό σπιν είναι ίσο με μηδέν ($S=0$) και η πολλαπλότητα ισούται με τη μονάδα ($M=1$). Μια τέτοια κατάσταση ονομάζεται **μονήρης** ηλεκτρονιακή στάθμη (singlet). Όταν το σπιν ενός ηλεκτρονίου αντιστραφεί, τότε στην κατάσταση αυτή υπάρχουν δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια με παράλληλα σπιν και ολικό σπιν $S=1$ και πολλαπλότητα $M=3$. Μια τέτοια ηλεκτρονιακή στάθμη καλείται **τριπλή** (triplet).

Μετά από απορρόφηση φωτονίου ακολουθεί μετάβαση με ανώτερη διεγερμένη ηλεκτρονιακή στάθμη. Συνήθως, αν το απορροφώμενο φωτόνιο ανήκει στο ορατό φάσμα, η μετάβαση γίνεται στην πρώτη διεγερμένη ενώ αν ανήκει στο υπεριώδες, μεταβαίνει στη δεύτερη. Το ηλεκτρόνιο μεταβαίνει σε μονήρη στάθμη.



Σχήμα 3.24. Διάγραμμα Jablonski: Οι μεταβάσεις των ηλεκτρονίων. [13]

Κατά τη διάρκεια παραμονής του μορίου στη διεγερμένη κατάσταση, η πλεονάζουσα ενέργεια σε σχέση με την ενέργεια του χαμηλότερου δονητικού επιπέδου της στάθμης, διοχετεύεται μέσω συγκρούσεων σε άλλα μόρια. Με τη διαδικασία αυτή το μόριο καταλαμβάνει το χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της διεγερμένης μονήρους στάθμης.

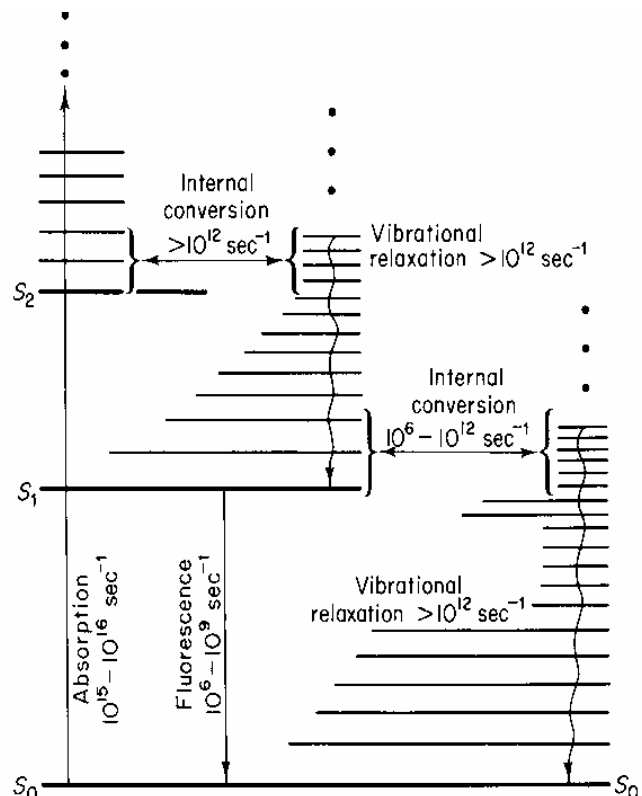
Το ηλεκτρόνιο θα επιστρέψει στη βασική κατάσταση με έναν από τους ακόλουθους μηχανισμούς:

Εσωτερική μετατροπή:

Το μόριο μπορεί από τη διεγερμένη κατάσταση να μεταπηδήσει σε ένα κοντινό δονητικό επίπεδο της βασική ενεργειακής κατάστασης. Η ενέργεια χάνεται χωρίς την εκπομπή ακτινοβολίας μέσω δονητικής αποδιέγερσης.

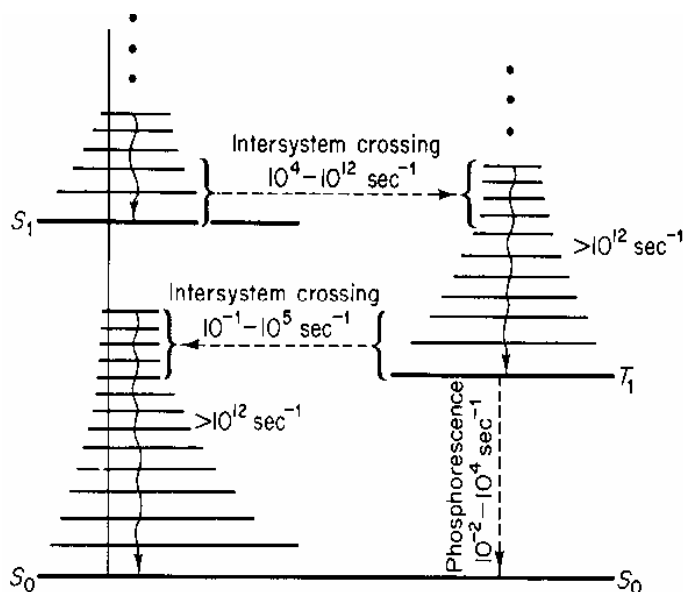
Εσωτερική μετάπτωση (S → T):

Το ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταβεί, αν είναι ενεργειακά δυνατό, από τη μονήρη (S) στη διεγερμένη τριπλή (T). Η μετάβαση από την βασική στην τριπλή διεγερμένη είναι απίθανο, αν όχι αδύνατο, να συμβεί. Η μετάπτωση από τη μονήρη στην τριπλή είναι πιθανή, αφού η ενέργεια του χαμηλότερου δονητικού επιπέδου της τριπλής είναι μικρότερη από αυτή της μονήρους. Στη συνέχεια το μόριο μπορεί να επανέλθει άμεσα στη βασική κατάσταση, S_0 , αφού η επιστροφή στη βασική μέσω της S προϋποθέτει την πρόσληψη ενέργεια από το περιβάλλον (περίπτωση καθυστερημένου φθορισμού - $T_1 \rightarrow S_1$ και μετά $S_1 \rightarrow S_0$).



Σχήμα 3.25. Χρόνοι των μεταβάσεων. [25]

Η άμεση επιστροφή στη βασική κατάσταση μπορεί να γίνει είτε χωρίς είτε με εκπομπή ακτινοβολίας, οπότε έχουμε το φαινόμενο του **φωσφορισμού**. Εφόσον η πιθανότητα αντίστροφης μετάβασης από τη διεγερμένη τριπλή στη διεγερμένη μονήρη είναι μικρή, η διεγερμένη τριπλή είναι συνήθως μεγάλης διάρκειας ζωής (της τάξης ms ως λεπτών). Επίσης η σχετικά μεγάλη παραμονή των μορίων σε αυτή την κατάσταση τα καθιστά πιο επιρρεπή σε διαδικασίες αποδιέγερσης χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας.



Σχήμα 3.26. Χρόνοι για την εσωτερική μετάπτωση. [25]

Μεταφορά ενέργειας μέσω κρούσεων:

Αν το διεγερμένο μόριο συγκρουστεί με άλλο μόριο, που βρίσκεται σε χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο, τότε η ενέργεια μπορεί να μεταφερθεί στο μόριο αυτό χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται απόσβεση φθορισμού.

Μεταφορά ενέργειας μέσω συντονισμού:

Η ενέργεια μπορεί να μεταφερθεί σε άλλο μόριο χωρίς επαφή μέσω μιας σύζευξης διπόλου-διπόλου ανάμεσα στα μόρια. Αν και αυτή η σύζευξη μειώνεται ανάλογα με την έκκτη δύναμη της απόστασης ανάμεσα στα μόρια, είναι πιθανή σε διάφορα συστήματα. Το φαινόμενο είναι παραλλαγή της απόσβεσης φθορισμού.

Φωτοχημική αντίδραση:

Η ενέργεια μπορεί να επάγει μια χημική αντίδραση, δηλαδή τη δημιουργία ενός νέου μορίου. Η ενέργεια καταναλώνεται κατά τη δημιουργία των ενώσεων, που έχουν διαφορετικές ιδιότητες φθορισμού από τις αρχικές.

Εκπομπή φθορισμού:

Το μόριο μπορεί να μεταβεί σε ένα διεγερμένο δονητικό επίπεδο στη βασική κατάσταση, με εκπομπή ενός φωτονίου. Η ενέργεια του φωτονίου άρα και το μήκος κύματος καθορίζεται από την ενεργειακή διαφορά μεταξύ της διεγερμένης και του δονητικού επιπέδου της βασικής ηλεκτρονιακής κατάστασης. Η διάρκεια ζωής του φθορισμού είναι της τάξης των ns. Στη συνέχεια μέσω απόσβεσης και χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας το μόριο επιστρέφει στο χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της βασικής κατάστασης. Εξαιτίας της απώλειας ενέργειας κατά την παραμονή του μορίου στη διεγερμένη κατάσταση, η εκπεμπόμενη ακτινοβολία (**φθορισμός**) είναι μεγαλύτερου μήκους κύματος σε σχέση με την ακτινοβολία που απορροφήθηκε. Το φάσμα φθορισμού (η κατανομή της έντασης της ακτινοβολίας φθορισμού για κάθε μήκος κύματος) εκφράζει τις διαφορετικές πιθανές μεταβάσεις από τη μονήρη διεγερμένη στα διάφορα δονητικά της βασικής. Η σχετική πιθανότητα να συμβεί κάποια από τις πιθανές μεταβάσεις διαφέρει από μόριο σε μόριο και εξαρτάται από τη δομή, αλλά και το τοπικό περιβάλλον του μορίου.

3.11.1.2 Φάσματα

Φάσμα διέγερσης:

Το φάσμα διέγερσης εκφράζει τη σχετική απόδοση των διαφόρων μηκών κύματος της διεγείρουσας ακτινοβολίας στην επαγωγή του φθορισμού. Η εξέταση του φάσματος διέγερσης του κάθε μορίου, δείχνει τις θέσεις του φάσματος απορρόφησης, οι οποίες μπορούν να επάγουν εκπομπή φθορισμού. Γενικά, το μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησης στο φάσμα διέγερσης είναι αυτό, που επιλέγεται για τη διέγερση του δείγματος.

Φάσμα εκπομπής:

Όταν ένα μόριο μεταπίπτει από τη διεγερμένη κατάσταση στη βασική, εκπέμπει φως σε χαρακτηριστικό μήκος κύματος. Η ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτονίου ($h\nu_{em}$) ισούται με τη διαφορά της ενέργειας ανάμεσα στις δύο ενεργειακές καταστάσεις και η διαφορά αυτή καθορίζει το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας (λ_{em}).

$$\lambda_{em} = \frac{h\nu}{E_{em}} \quad (3.72)$$

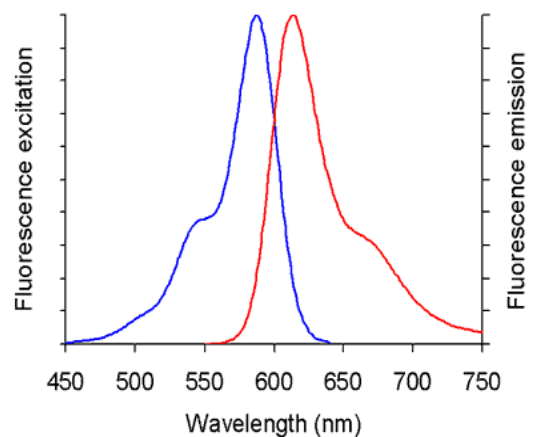
Συνεπώς επειδή υπάρχει απώλεια ενέργειας το μήκος κύματος του εκπεμπόμενου φθορισμού θα είναι πάντα μεγαλύτερο από το μήκος κύματος του φωτός που προκάλεσε τη διέγερση. Η διαφορά αυτή ανάμεσα στο μήκος κύματος που αντιστοιχεί στη μέγιστη απορρόφηση και στη μέγιστη εκπομπή ονομάζεται μετατόπιση Stokes, που είναι ίση με

$$\{10^7 \times (1/\lambda_{ex} - 1/\lambda_{em})\},$$

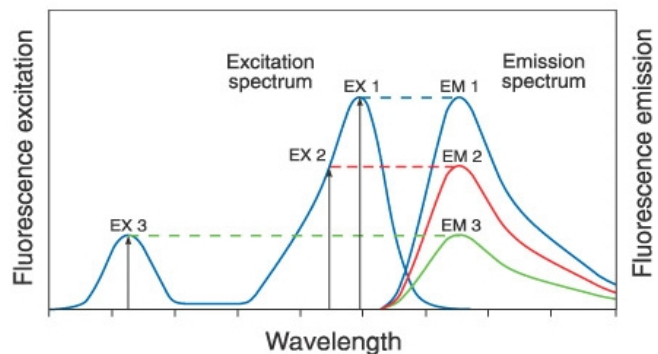
και δηλώνει την ενέργεια που χάνεται κατά την παραμονή του μορίου στη διεγερμένη κατάσταση πριν επιστρέψει στη βασική.

Το φάσμα φθορισμού της $S_1 \rightarrow S_0$ εκπομπής είναι περίπου κατοπτρικό του φάσματος απορρόφησης της μετάβασης $S_0 \rightarrow S_1$. Το σχήμα του φάσματος εκπομπής και η κβαντική απόδοση είναι ανεξάρτητα από το μήκος κύματος διέγερσης, εξαιτίας της εσωτερικής μετατροπής και κατά τον κανόνα Kasha (η εκπομπή φωτονίου γίνεται σε υπολογίσιμο βαθμό από την πρώτη διεγερμένη στάθμη δεδομένης πολλαπλότητας: ο φθορισμός - $S_1 \rightarrow S_0$ και ο φωσφορισμός - $T_1 \rightarrow S_0$). Οι υψηλότερες μονήρεις διεγερμένες στάθμες μεταπίπτουν στην S_1 πάρα πολύ γρήγορα μέσω της εσωτερικής μετατροπής, η οποία για τις στάθμες αυτές είναι σαφώς ταχύτερη από το φθορισμό. Έτσι φθορισμό έχουμε από την S_1 στην S_0 όπου ο ρυθμός μετατροπής είναι μικρότερος και συγκρίσιμος με αυτόν του φθορισμού.

Η ένταση φθορισμού αντίθετα εξαρτάται από μήκος κύματος της διέγερσης. Αν το μήκος κύματος της ακτινοβολίας διέγερσης είναι διαφορετικό από αυτό που αντιστοιχεί στη μέγιστη απορρόφηση, λιγότερη ενέργεια θα απορροφηθεί και επομένως λιγότερη θα εκπεμφθεί. Συνεπώς όλα τα μήκη κύματος του φάσματος απορρόφησης μπορούν να διεγείρουν το μόριο και να επάγουν φθορισμό. Η κορυφή του φθορισμού θα είναι πάντα στο ίδιο μήκος κύματος, αλλά η έντασή του θα διαφέρει ανάλογα με την ένταση της απορρόφησης.



Σχήμα 3.27. Φάσματα απορρόφησης- εκπομπής



Σχήμα 3.28. Διέγερση με τρία διαφορετικά μήκη κύματος. Το σχήμα του φάσματος εκπομπής δεν μεταβάλλεται, αλλά έχουμε διαφορετικές εντάσεις του εκπεμπόμενου φθορισμού.

Κβαντική απόδοση φθορισμού

Η κβαντική απόδοση φθορισμού, ϕ , εκφράζει το λόγο της ολικής ενέργειας που εκπέμπεται από ένα μόριο ανά κβάντο απορροφούμενης ενέργειας.

$$\phi = (\text{πλήθος κβάντων που εκπέμπονται}) / (\text{πλήθος κβάντων που απορροφούνται})$$

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της ϕ , τόσο μεγαλύτερος ο εκπεμπόμενος φθορισμός. Η ϕ εξαρτάται από το μήκος κύματος διέγερσης και τη θερμοκρασία.

Διάρκεια ζωής φθορισμού

Η διάρκεια ζωής φθορισμού, τ , αναφέρεται στο μέσο χρόνο ζωής της διεγερμένης κατάστασης, δηλαδή την πιθανότητα να βρεθεί ένα συγκεκριμένο μόριο, το οποίο έχει διεγερθεί, στη διεγερμένη κατάσταση μετά από χρόνο t , που είναι $e^{-t/\tau}$. Η σχέση ανάμεσα στην ένταση φθορισμού I και στη διάρκεια ζωής τ είναι:

$$F = F_0 e^{-t/\tau} \quad (3.73)$$

όπου F είναι η ένταση φθορισμού τη χρονική στιγμή t , F_0 είναι μέγιστη ένταση φθορισμού κατά τη διάρκεια της διέγερσης, t ο χρόνος μετά τη διακοπή της ακτινοβολίας διέγερσης και τ είναι μέση διάρκεια ζωής της διεγερμένης κατάστασης.

3.11.1.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την ένταση του φθορισμού

Η σχέση ανάμεσα στη συγκέντρωση και το φθορισμό είναι:

$$F = \phi I_0 (1 - e^{-\epsilon bc}) \quad (3.74)$$

όπου ϕ η κβαντική απόδοση, I_0 η προσπίπτουσα φωτεινή ισχύς, ϵ ο συντελεστής μοριακής εξασθένησης, b το μήκος του οπτικού δρόμου και c η μοριακή συγκέντρωση. Όσο μεγαλύτερος είναι η ϕ , τόσο μεγαλύτερος θα είναι ο εκπεμπόμενος φθορισμός. Θεωρητικά όσο μεγαλύτερη είναι η I_0 τόσο μεγαλύτερος θα είναι ο φθορισμός. Αλλά υπάρχει όριο σε αυτό, μπορεί η πολύ δυνατή ακτινοβολία διέγερσης να προκαλέσει φωτολευκανση του δείγματος. Η φωτολευκανση είναι η διαδικασία με την οποία η φθορίζουσα ουσία καταστρέφεται φωτοχημικά κάτι που οδηγεί σε βαθμιαία ελάττωση της εκπεμπόμενης έντασης. Ακόμα, όσο μεγαλύτερος ο συντελεστής ϵ τόσο μεγαλύτερη θα είναι η ένταση του φθορισμού.

Για πολύ αραιά διαλύματα ($\epsilon bc < 0.05$) η παραπάνω σχέση την μορφή $F = K \phi I_0 \epsilon bc$. Έτσι η καμπύλη του φθορισμού συναρτήσει της συγκέντρωσης θα είναι γραμμική στις χαμηλές συγκεντρώσεις. Σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις η απόσβεση γίνεται τόσο έντονη που η ένταση μειώνεται.

Το ιξώδες επηρεάζει το φθορισμό. Η μεταφορά ενέργειας ελαττώνεται με τη μείωση του αριθμού των μοριακών συγκρούσεων. Έτσι ο φθορισμός των περισσότερων στοιχείων μπορεί να αυξηθεί χρησιμοποιώντας ένα διαλυτικό μέσο με μεγάλο ιξώδες, όπως η ζελατίνη.

Οι πιο συνηθισμένοι τύποι απόσβεσης φθορισμού παρουσιάζονται παρακάτω:

Θερμοκρασιακή απόσβεση:

Παρατηρούμε μείωση του φθορισμού με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η εξάρτηση διαφέρει ανάλογα με την ουσία.

Απόσβεση λόγω συγκέντρωσης:

Η απορρόφηση δημιουργεί προβλήματα στη διαδικασία καταγραφής του φθορισμού όπως και ο φθορισμός σε περιπτώσεις που ζητούμενο είναι η μέτρηση της απορρόφησης. Για να έχουμε φθορισμό πρέπει να έχουμε απορρόφηση και όταν αυτή είναι μεγάλη εμποδίζεται η διέλευση φωτός που θα επάγει

φθορισμό. Η απόσβεση λόγω συγκέντρωσης μπορεί να έχει και τη μορφή μεταφοράς ενέργειας μεταξύ των μορίων του δείγματος. Η πιθανότητα για μια τέτοια διεργασία αυξάνει ανάλογα με την έκτη δύναμη της συγκέντρωσης και γίνεται σημαντική για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 10^{-3}M .

Απόσβεση λόγω συγκρούσεων:

Απόσβεση μέσω συγκρούσεων γίνεται όταν το μόριο είναι σε διεγερμένη κατάσταση και αποδιεγείρεται και επιστρέφει στη βασική κατάσταση, χωρίς εκπομπή φωτονίου, μέσω της επαφής με κάποια άλλη παρούσα ουσία, που καλείται **παράγων απόσβεσης** (quencher). Για όσο χρόνο το μόριο παραμένει στη διεγερμένη κατάσταση, έχει την ευκαιρία να αλληλεπιδράσει με άλλα άτομα ή μόρια. Για την απόσβεση μέσω συγκρούσεων η ελάττωση στην ένταση του φθορισμού περιγράφεται από την εξίσωση Stern-Volmer [14]:

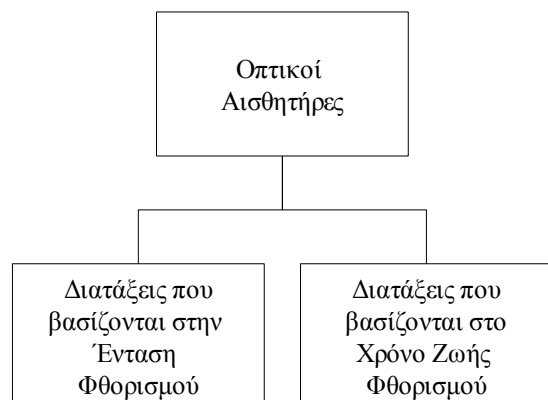
$$\frac{F_0}{F} = I + K[Q] = I + k_q \tau_0 [Q] \quad (3.75)$$

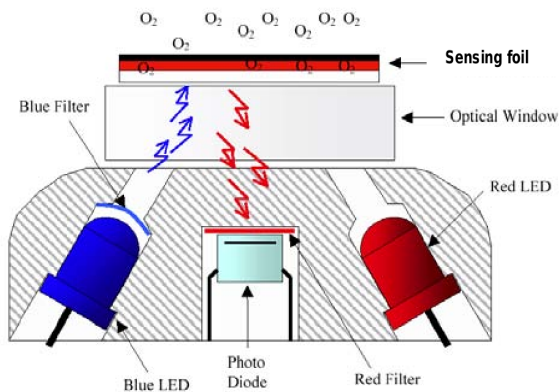
όπου k_q η διαμοριακή σταθερά απόσβεσης, τ_0 ο χρόνος ζωής χωρίς απόσβεση, $[Q]$ η συγκέντρωση του παράγοντα απόσβεσης. Η σταθερά K δείχνει την ευαισθησία της φθορίζουσας ουσίας στον παράγοντα απόσβεσης. Σε αυτές τις ουσίες περιλαμβάνεται και το οξυγόνο. Ο μηχανισμός διαφέρει ανάλογα με το ζεύγος των ουσιών. Κατά τη διαδικασία σύγκρουσης μιας διεγερμένης φθορίζουσας ουσίας με μοριακό οξυγόνο το μόριο επιστρέφει τη βασική κατάσταση χωρίς την εκπομπή φωτονίου και ο χρόνος ζωής του φθορισμού μειώνεται. Γενικά, όταν το οξυγόνο όταν είναι παρόν σε διαλύματα σε συγκεντρώσεις 10^{-3}M μπορεί να προκαλέσει μείωση του φθορισμού μέχρι και 20%. Αυτή την ιδιότητα εκμεταλλεύονται οι οπτικοί αισθητήρες διαλυμένου οξυγόνου. Παρακάτω θα εξηγηθεί ακριβώς πώς χρησιμοποιούμε αυτό το φαινόμενο.

3.11.1.2 Η λειτουργία ενός οπτικού αισθητήρα

Έχοντας αναπτύξει τις βασικές έννοιες σχετικά με το φθορισμό μπορούμε να προχωρήσουμε στην εξέταση της λειτουργίας ενός οπτικού αισθητήρα. Ένας οπτικός αισθητήρας απαιτεί κάποια φωτοευαίσθητη χρωστική ουσία που να επηρεάζεται από την παρουσία οξυγόνου. Η ουσία διεγείρεται με ακτινοβολία και εκπέμπει ακτινοβολία. Η διάταξη αποτελείται από έναν αισθητήρα φωτός, φωτοδιόδου, ένα στρώμα φωτοευαίσθητης χρωστικής ουσίας και μια μεμβράνη διαπερατή από το οξυγόνο.

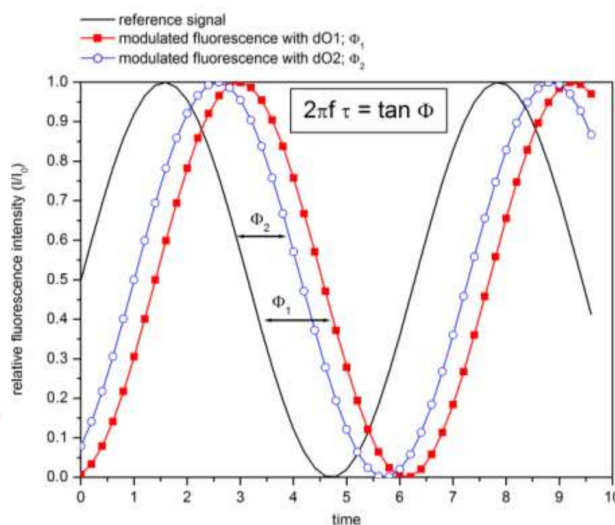
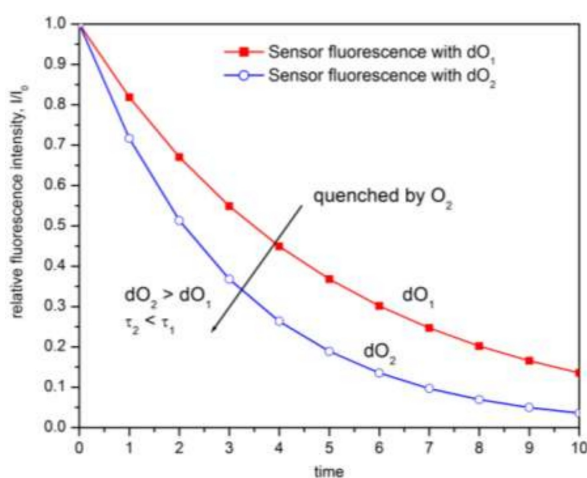
Το οξυγόνο διαχέεται μέσα από τη μεμβράνη στο στρώμα της χρωστικής ουσίας. Ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος (μπλε φως) που αντιστοιχεί στο φάσμα απορρόφησης της ουσίας και που προέρχεται από τη μια φωτοδίοδο, προκαλεί τη διέγερση της ουσίας. Στη συνέχεια δημιουργείται φως μεγαλύτερου μήκους κύματος (κόκκινο), όπως θα περιμέναμε για το φάσμα εκπομπής της ουσίας. Το οξυγόνο επηρεάζει το χρόνο αντίδρασης της ουσίας, ειδικότερα προκαλεί απόσβεση του φθορισμού στην περίπτωση που η ουσία έχει διεγερθεί. Ο αισθητήρας φωτός λαμβάνει την ακτινοβολία αυτή και η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου υπολογίζεται από το χρόνο ζωής του φθορισμού (luminescence lifetime) και είναι αντιστρόφως ανάλογη αυτού. Σε απουσία οξυγόνου η ένταση και ο χρόνος ζωής του φθορισμού έχουν τη μέγιστη τιμή τους. Όταν το οξυγόνο εισέρχεται στην χρωστική τόσο η ένταση όσο χρόνος ζωής του φθορισμού, μικραίνουν. Ο αισθητήρας χρησιμοποιεί κόκκινο φως, από μια δεύτερη φωτοδίοδο, ως αναφορά.





Σχήμα 3.29. Η αισθητήρια διάταξη ενός οπτικού αισθητήρα.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα, η παρουσία οξυγόνου προκαλεί απόσβεση στο φθορισμό.



Σχήμα 3.30. Πώς η παρουσία οξυγόνου επηρεάζει τη διαφορά φάσης από το σήμα αναφοράς.

Το σήμα διέγερσης (ακτινοβολία) είναι ημιτονοειδές με συγκεκριμένη συχνότητα. Διαφορετικοί χρόνοι ζωής, τ_i , φθορισμού για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις οξυγόνου, οδηγούν σε διαφορετικές τιμές διαφοράς φάσεως. Στο δεύτερο διάγραμμα φαίνεται πώς η συγκέντρωση επηρεάζει τη διαφορά φάσης του σήματος εκπομπής από το σήμα διέγερσης.

Η σχέση που συνδέει τη διαφορά φάσης από το σήμα διέγερσης με το χρόνο ζωής, τ , και τη συχνότητα, f_0 , του σήματος είναι:

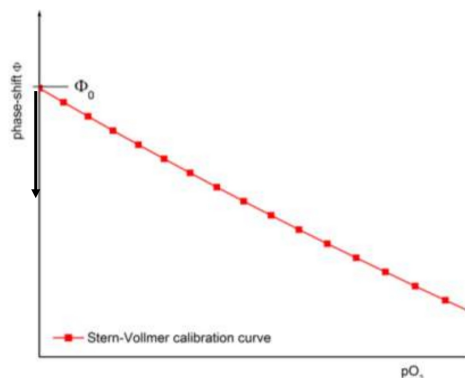
$$\Phi = \tan^{-1} (2 \pi f_0 \tau) \quad (3.76)$$

Αυτό που μετράται είναι η διαφορά φάσης, η οποία αντιστοιχίζεται στη μερική πίεση διαλυμένου οξυγόνου. Η μερική πίεση $p(O_2)$ σχετίζεται με τη διαφορά φάσης μέσω της παρακάτω εξίσωσης (Stern-Volmer):

$$p(O_2) = \frac{(\Phi_0 - \Phi)}{K_{SV} [\Phi - \Phi_0 (1 - f_0)]} \quad (3.77)$$

όπου f_0 η συχνότητα του σήματος ακτινοβολίας διέγερσης, που είναι σταθερή, K_{SV} η ευαισθησία της ενεργής ουσίας, που εξαρτάται από την σύνθεση της ουσίας και το εμβαδό, το πάχος κλπ, και Φ_0 η φάση σε απουσία οξυγόνου.

Η μερική πίεση αντιστοιχίζεται στη συγκέντρωση με το νόμο του Henry. Στο διάγραμμα (σχήμα 3.31) φαίνεται η συνάρτηση με την οποία γίνεται η βαθμονόμηση ενός οπτικού αισθητήρα.



Σχήμα 3.31. Βαθμονόμηση.

3.11.2 Η φασματοφωτομετρική μέθοδος

3.11.2.1 Μέθοδος Rhodazine-D

Η τεχνολογία Rhodazine-D™ αναπτύχθηκε και πατενταρίστηκε από την εταιρία CHEMetrics Inc., και εγκρίθηκε από τον ASTM ως η μέθοδος αναφοράς για τον καθορισμό πολύ μικρών συγκεντρώσεων διαλυμένου οξυγόνου, σε ppb (μέρη ανά δισεκατομμύριο), λόγω της εξαιρετικής της ακρίβειας. Η ουσία Rhodazine-D στην ανηγμένη μορφή αντιδρά με το διαλυμένο οξυγόνο προς τη δημιουργία ενός προϊόντος χρώματος ροζ. Η μέθοδος αυτή δεν υφίσταται παρεμβολές από τη θερμοκρασία, την αλμυρότητα ή άλλα διαλυμένα αέρια. Η ουσία παρέχεται σε κάψουλα με διάλυμα 1% κατ'όγκο. Η κάψουλα περιέχει ακόμα νερό, diethylene glycol, tris(hydroxymethyl)aminomethane, potassium hydroxide, ως έκδοχα.

Από την εταιρία παρέχονται γυάλινες κάψουλες για δύο εύρη συγκέντρωσης, 0-1mg/L και 0-40mg/L. Η διαδικασία που ακολουθείται το σπάσιμο της κάψουλας στο δείγμα. Ακολουθεί αντίδραση και αλλαγή του χρώματος του δείγματος. Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου μετρείται ως ποσοστό της απορρόφησης συγκεκριμένου μήκους κύματος (615 nm) από ένα φασματοφωτόμετρο. Με το σετ παρέχεται ένα διάγραμμα βαθμονόμησης για τη μετατροπή της απορρόφησης σε συγκέντρωση και μια κάψουλα αναφοράς για το φασματοφωτόμετρο. Η μέθοδος δέχεται παρεμβολές από ανόργανες ουσίες που δύνανται να αναχθούν όπως μεταλλικά ιόντα και εξασθενές χρώμο, αλλά αν η συγκέντρωσή τους είναι γνωστή μπορεί να εφαρμοστεί διορθωτικός παράγοντας. Πρόσθετη βαθμονόμηση μπορεί να χρειαστεί για μετρήσεις σε πολύ μολυσμένα ή όξινα ύδατα.

Τα βήματα είναι:

- Καθορισμός του μήκους κύματος του φασματοφωτόμετρου στα 615nm
- Μηδενισμός του φασματοφωτόμετρου με την κάψουλα αναφοράς
- Συλλογή του δείγματος με το σχετικό σύστημα συλλογής
- Σπάσιμο της κάψουλας με τον τρόπο που απαιτεί κάθε σύστημα συλλογής
- Τοποθέτηση του δείγματος στο φασματοφωτόμετρο
- Ανάγωση της τιμής απορρόφησης, μετά από περίπου δυο λεπτά οπότε και σταθεροποιείται η ένδειξη
- Υπολογισμός της συγκέντρωσης με βάση την κλίμακα βαθμονόμησης και τους διορθωτικούς παράγοντες στην περίπτωση παρουσίας ουσιών που προκαλούν παρεμβολές.

3.11.2.2 Μέθοδος Indigo Carmine

Η ανηγμένη μορφή του Indigo Carmine αντιδρά με το διαλυμένο οξυγόνο προς την παραγωγή ενός προϊόντος μπλε χρώματος. Η μέθοδος αυτή δεν υφίσταται παρεμβολές από τη θερμοκρασία, την αλμυρότητα ή άλλα διαλυμένα αέρια τα οποία αποτελούν πρόβλημα για τους περισσότερους ηλεκτροχημικούς αισθητήρες. Το Indigo Carmine έχει χημικό τύπο $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$, και ονομασία “3,3'-dioxo-2,2'-bis-indolyden-5,5'-disulfonic acid disodium salt”. Άλλες χρήσεις του είναι οι ακόλουθες:

- Χρωστική προσθετική ουσία σε τροφές (E132) και στη βιομηχανία
- Δείκτης του pH. Η ουσία είναι μπλε όταν το pH είναι 11.4 και κίτρινη όταν είναι 13.0.
- Δείκτης οξειδοαναγωγής, που κατά την αναγωγή γίνεται κίτρινη
- Δείκτης διαλυμένου όζοντος

Η ουσία είναι βλαβερή για το αναπνευστικό και ερεθιστική για το δέρμα και τα μάτια. Όσο αφορά της διαδικασία που ακολουθείται για τον καθορισμό της συγκέντρωσης, αυτή είναι παρόμοια με της παραπάνω μεθόδου.

3.11.3 Μέθοδος Winkler

Η μέθοδος του Winkler ή ιωδιομετρική μέθοδος αναπτύχθηκε από τον Lajos Winkler κατά τη διάρκεια του διδακτορικού του το 1888. Σε ένα δείγμα νερού προστίθενται διαδοχικά ορισμένες χημικές ενώσεις και στο τέλος της διαδικασίας μένει ιώδιο, ο όγκος του οποίου είναι ανάλογος του οξυγόνου που ήταν διαλυμένο αρχικά στο δείγμα.

Τα βήματα που ακολουθούνται είναι:

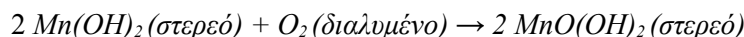
1ο στάδιο

Υλικά:

- διάλυμα θειικού μαγγανίου (Manganese (II) sulfate) 48%
- ιωδιούχο κάλιο 15% σε υδροξείδιο του καλίου 70%

Για την προστασία από τις ουσίες αυτές πρέπει να χρησιμοποιούνται προστατευτικά γυαλιά και γάντια και στα δύο στάδια.

Αρχικά, συλλέγουμε δείγμα νερού 25 mL σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα, προσέχοντας να μην έχουν παγιδευτεί μέσα. Για τον καθορισμό του BOD χρειάζονται δύο δείγματα. Αμέσως μετά τη συλλογή, προσθέτουμε 1mL του διαλύματος θειώδους νατρίου στο δείγμα και αναδεύουμε, προσέχοντας όσο γίνεται να μην έρχεται σε επαφή με τον αέρα. Στη συνέχεια προσθέτουμε 0,2mL του αλκαλικού διαλύματος ιωδιούχου καλίου και αναδεύουμε. Ένα καφετί ίζημα αρχίζει να εμφανίζεται. Στο αλκαλικό διάλυμα, το διαλυμένο οξυγόνο θα οξειδώσει τα ιόντα του μαγγανίου (manganese (II)) στην τετρασθενή κατάσταση (tetraivalent state).



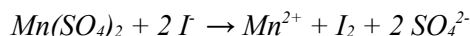
Το $\text{MnO}(\text{OH})_2$ εμφανίζεται ως καφετί ίζημα. Υπάρχει σύγχυση σχετικά με αν το μαγγάνιο που οξειδώνεται είναι τρισθενές ή τετρασθενές. Τόσο το $\text{Mn}(\text{OH})_3$ όσο και το ενυδατωμένο (hydrated) MnO_2 δίνουν το καφέ χρώμα.

2ο στάδιο

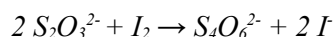
Υλικά:

- διάλυμα θειικού οξέος (H_2SO_4) 50%
- διάλυμα θειοθειικού νάτριο (sodium thiosulfate) ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0.31%
- άμυλο ($(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$) 0.1% (ενδείκτης αμύλου)

Βάζουμε 0,3mL θειικού οξέος στο δείγμα, αναδεύουμε και περιμένουμε δύο λεπτά. Αν το ίζημα δεν διαλυθεί πίσω στο διάλυμα ιωδίου, προσθέτουμε 0,1mL επιπλέον. Το $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ που δημιουργήθηκε από το οξύ μετατρέπει τα ιόντα ιωδίου σε ατομικό ιώδιο και ανάγεται σε ιόντα μαγγανίου (II) σε όξινο μέσο.



Γεμίζουμε το δοκιμαστικό σωλήνα με το διάλυμα θειοθειικού νατρίου. Μεταφέρουμε 10mL του δείγματος σε ένα δοχείο και προσθέτουμε μερικές σταγόνες του διαλύματος αμύλου. Το δείγμα γίνεται μπλε. Ογκομετρούμε το ιώδιο με το διάλυμα θειοθειικού νατρίου μέχρι να καθαρίσει.



Αποτελέσματα

Από τις παραπάνω στοιχειομετρικές εξισώσεις προκύπτει ότι:



Οπότε, καθορίζοντας τον αριθμό των mole του ιωδίου που παρήχθη, μέσω της μέτρησης του όγκου του, μπορούμε να βρούμε τον αριθμό των mole οξυγόνου που υπήρχαν στο αρχικό δείγμα νερού. Συνήθως το εκφράζουμε σε mg/L.

Κάθε mL του θειοθειικού νατρίου αντιστοιχεί σε 0,1mg οξυγόνου στο δείγμα των 10mL. Οπότε, 1mL θειοθειικού νατρίου αντιστοιχεί σε 1mg οξυγόνου σε 100mL του δείγματος νερού.

Περιορισμοί

Θεωρείται πολύ ακριβής μέθοδος, αλλά δεν αποτελεί συνηθισμένη μέθοδο ρουτίνας γιατί η ακρίβειά της εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την παρουσία ορισμένων στοιχείων (πχ. νιτρώδους άλατος, οργανικής ύλης) και από την ακριβή περάτωση των απαραίτητων βημάτων της διαδικασίας. Το δείγμα πρέπει να μην περιέχει διαλυμένες ουσίες που θα μπορούσαν να οξειδώσουν ή να ανάξουν το ιώδιο και αυτό πρέπει να διευκρινιστεί, κάτι που δεν είναι απλή διαδικασία. Σε εργαστηριακό περιβάλλον, όμως, η μέθοδος ενδείκνυται για τη βαθμονόμηση των αισθητήρων.

4. Ο αισθητήρας

4.1 Επιλογή μεθόδου και υλικών

Από τις διαθέσιμες προς υλοποίηση μεθόδους όσο αφορά στις διατάξεις, επελέγη να κατασκευαστεί γαλβανική κυψέλη. Η ένταση του ρεύματος εξόδου της γαλβανικής κυψέλης είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του οξυγόνου, όπως έχει αναλυθεί. Μια ηλεκτρολυτική κυψέλη θα είχε πολύ μεγάλο χρόνο προθέρμανσης κυρίως λόγω του ότι με τα διαθέσιμα εργαλεία δεν είναι εύκολο να διατηρηθούν η μεμβράνη και τα ηλεκτρόδια σε σταθερές και πολύ μικρές αποστάσεις. Ο ηλεκτρολύτης θα αποθήκευε μεγάλη σχετικά ποσότητα οξυγόνου στον κύριο όγκο του. Με τη γαλβανική κυψέλη το πρόβλημα αυτό εξαλείφεται, επειδή όσο οξυγόνο εισέρχεται στον ηλεκτρολύτη ανάγεται αμέσως, χωρίς παροχή εξωτερικής τάσης, αφού τα ηλεκτρόδια αυτοπολώνονται. Έχουμε δηλαδή συνεχώς διάχυση ελεγχόμενη από τη μεμβράνη, χωρίς να χρειαστεί να περιμένουμε. Με σχεδιασμό που ελαχιστοποιεί την ποσότητα του ηλεκτρολύτη σε μια γαλβανική κυψέλη ελαχιστοποιείται το φαινόμενο της υστέρησης και αυξάνεται η ακρίβεια.

Μια γαλβανική κυψέλη χρειάζεται ως κάθοδο ένα ευγενές μέταλλο, όπως χρυσός, άργυρος πλατίνα και ως άνοδο ένα βασικό μέταλλο όπως είναι ο ψευδάργυρος, ο μόλυβδος, το κάδμιο. Στην διάταξη που κατασκευάστηκε επιλέξαμε άργυρο (Ag) και ψευδάργυρο (Zn). Τα υλικά αυτά είναι φθηνά και εύκολο να βρεθούν. Ως ηλεκτρολύτης επελέγη κορεσμένο διάλυμα NaCl. Τα προϊόντα των αντιδράσεων (ZnO και Zn(OH)₂) δεν είναι τοξικά, όπως και το διάλυμα του ηλεκτρολύτη.

Άνοδος (-)	Zn
Κάθοδος (+)	Ag
Ηλεκτρολύτης	NaCl 2M

Εξετάστηκε η συμπεριφορά των ηλεκτροδίων και ειδικότερα η διαφορά δυναμικού που εμφάνιζαν υπό την παρουσία διαφόρων ηλεκτρολυτών. Οι ηλεκτρολύτες που δοκιμάστηκαν είναι χλωριούχο κάλιο (KCl) και χλωριούχο νάτριο (NaCl) σε διάφορες συγκεντρώσεις. Από τις δοκιμές προέκυψε ότι η καλύτερη επιλογή είναι διάλυμα NaCl συγκέντρωσης 2M, που διατηρεί την τάση μεταξύ των ηλεκτροδίων κοντά στα 0,750V. Η τάση αυτή, όπως έχουμε εξετάσει επαρκεί για την αναγωγή του οξυγόνου στην κάθοδο. Το pH του δείγματος δεν επηρεάζει ουσιαστικά τις μετρήσεις. Κύριο πρόβλημα αποτελεί το H₂S που εισάγει μεγάλα σφάλματα.

Άνοδος	$2\text{Zn} \rightarrow 2\text{Zn}^{2+} + 4\text{e}^-$
Κάθοδος	$4\text{e}^- + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$
Συνολική Αντίδραση	$2\text{Zn} + 4\text{e}^- + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Zn}^{2+} + 4\text{e}^- + 4\text{OH}^-$ $2\text{Zn} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Zn(OH)}_2$ ή $\rightarrow 2\text{ZnO} + 2\text{H}_2\text{O}$

Η συγκεκριμένη κυψέλη είναι ένα μη-αντιστρεπτό στοιχείο ως προς τις αντιδράσεις με το οξυγόνο, καθώς με την εφαρμογή εξωτερικής τάσης ίδιας τιμής με την αναπτυσσόμενη στο γαλβανικό στοιχείο, δεν επιστρέφουμε στις αρχικές συνθήκες, δηλαδή δεν μετατρέπονται τα προϊόντα στα αντιδρώντα. Επειδή η παρουσία του οξυγόνου και των προϊόντων της αντίδρασης της αναγωγής του, είναι πολύ μικρή στο διάλυμα, αυτό που επηρεάζει την τιμή της αναπτυσσόμενης τάσης, αλλά και το ρυθμό διάβρωσης των ηλεκτροδίων, και ιδιαίτερα της ανόδου, είναι η συγκέντρωση του χλωριούχου νατρίου στον ηλεκτρολύτη. Αυτό το χαρακτηριστικό της κυψέλης την διαφοροποιεί από τα ηλεκτρόδια οξυγόνου που αναλύθηκαν στο 2ο κεφάλαιο καθώς το ρεύμα της προσδιορίζει τη συγκέντρωση και όχι η τάση που αναπτύσσει.

Από τις ηλεκτροδιακές σειρές (Galvanic series) για θαλασσινό νερό (που έχει συγκέντρωση κοντά στο 0,5M NaCl), τα μέταλλα του ψευδάργυρου και του άργυρου αναπτύσσουν τάση [6]:

$$E_{Zn} \approx -1 \text{ V}$$

$$E_{Ag} \approx -0,2 \text{ V}$$

ως προς ένα ηλεκτρόδιο καλομέλινα (SCE). Η διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων προκύπτει:

$$E_{Ag} - E_{Zn} \approx 0,8 \text{ V}$$

Η τιμή αυτή δεν διαφέρει ουσιαστικά από την μετρούμενη στην πειραματική μας διάταξη. Το θετικό πρόσημο δείχνει ότι το στοιχείο είναι γαλβανικό.

Επειδή ο άργυρος σε νερό, όπως φαίνεται από το διάγραμμα Pourbaix χρειάζεται για να δώσει τα ηλεκτρόνια της επιφάνειάς του να συνδυαστεί με ένα μέταλλο τουλάχιστον 0,2V θετικότερο δυναμικό από αυτόν, όταν συνδυάζεται με τον ψευδάργυρο όπως σε αυτή την εργασία παραμένει στη μορφή στερεού ($Ag(s)$). Το γεγονός ότι είναι ευγενές μέταλλο, όπως έχουμε δει, καταλύει την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου.

Ο ψευδάργυρος, όπως έχουμε δει στο 2ο κεφάλαιο, στα εύρη δυναμικού που αναπτύσσονται ως προς τον άργυρο, είναι στη μορφή ιόντων ή στην ένωση υδροξειδίου του ψευδαργύρου.

Μελετήθηκε η συμπεριφορά του αισθητήρα με μεμβράνες διαφόρων υλικών (πολυαιθυλένιο, teflon). Στην εικόνα, φαίνονται τα διάφορα πλαίσια. Για τον αισθητήρα επιλέγουμε την χρήση της μεμβράνης teflon, πάχους 0,08mm. Το πάχος επηρεάζει τόσο την τιμή τάσης εξόδου του αισθητήρα, όσο και τον χρόνο απόκρισης.

Μεμβράνη	Teflon - 0,08 mm
----------	------------------

Η μερική πίεση του οξυγόνου στον ηλεκτρολύτη είναι μηδενική επειδή καταναλώνεται όπως και όσο οξυγόνο εισέρχεται. Υπάρχει βαθμίδα μερικής πίεσης στις δύο πλευρές της μεμβράνης που ωθεί οξυγόνο μέσα στον ηλεκτρολύτη. Ικανοποιώντας την απαίτηση για μικρή ποσότητα ηλεκτρολύτη, με το σχεδιασμό που επιλέξαμε επιτύχαμε την μείωση της ποσότητάς του στα 0,8ml, περίπου.

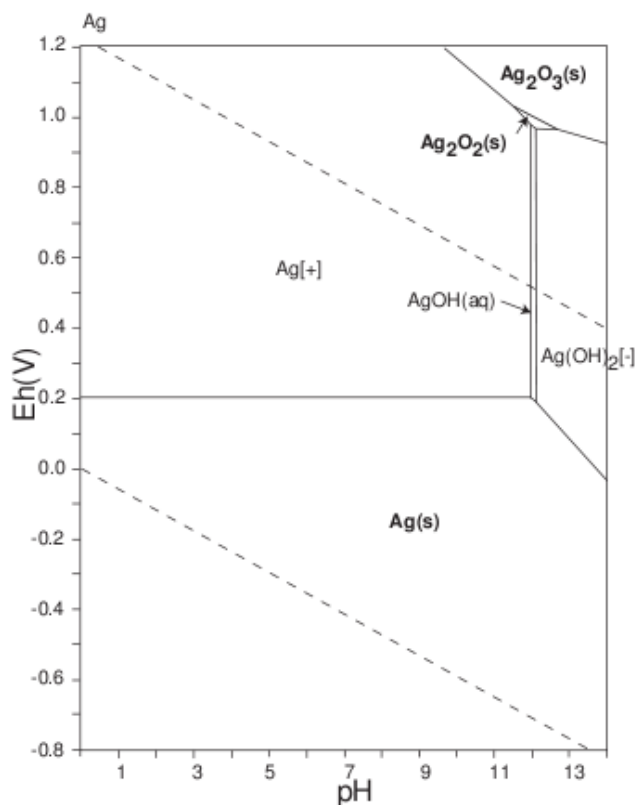
Ποσότητα ηλεκτρολύτη	0,8 ml
----------------------	--------

Παρασκευή διαλύματος

Ένα διάλυμα με συγκέντρωση nM έχει n moles διαλυμένης ουσίας σε 1L νερού. Το βάρος της ουσίας που θα πρέπει να προσθέσουμε υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\text{βάρος} = \text{moles} * \text{μοριακή μάζα}$$

Η μοριακή μάζα του χλωριούχου νατρίου είναι 58,44gr/mole. Έτσι για **διάλυμα 2M** προσθέτουμε σε μισό λίτρο νερό ποσότητα χλωριούχου νατρίου 58,44gr.



Σχήμα 4.1. Διάγραμμα Pourbaix για τον άργυρο. [7]

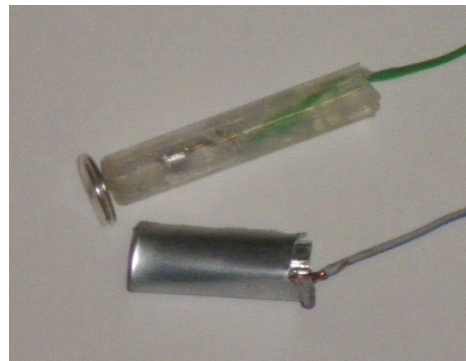
4.2 Σχεδιασμός της διάταξης

Μετά από δοκιμές, καταλήξαμε στον εξής σχεδιασμό: η διάταξη αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια.

Η **κάθοδος** (άργυρος) είναι ένα σύρμα αργύρου πάχους 0,7mm, σε σπειροειδές σχήμα, το οποίο διέρχεται από την κάτω πλευρά ενός πλαστικού κυλίνδρου. Το σχήμα σπείρας επιλέγει διότι θέλουμε να έχει μεγάλη επιφάνεια για να ανάγεται περισσότερο οξυγόνο, γρηγορότερα. Το ηλεκτρόδιο θα εφάπτεται στη μεμβράνη όπως θα δούμε. Ο άργυρος συνδέεται με ένα καλώδιο χαλκού μήκους περίπου 15cm.

Η **άνοδος** (ψευδάργυρος) είναι ένα κυλινδρικό ηλεκτρόδιο το οποίο τοποθετείται περιμετρικά του πλαστικού κυλίνδρου με το ηλεκτρόδιο της καθόδου. Το ηλεκτρόδιο προκύπτει από ένα κομμάτι ψευδαργύρου πάχους περίπου 1mm, με διαστάσεις **2,3cm x 1,9cm**. Τυλίγεται με τη βοήθεια κατάλληλου εργαλείου ώστε να σχηματιστεί κύλινδρος με ύψος 2,3cm. Στην πάνω πλευρά, με ένα κοπίδι, διαχωρίζουμε μια μικρή λωρίδα μετάλλου, την διπλώνουμε και στερεώνουμε με αυτήν ένα καλώδιο χαλκού, μήκους 15cm, περίπου.

Η άνοδος τοποθετείται στην κάθοδο και έτσι έχουμε την **κεφαλή** του αισθητήρα. Για να διατηρηθεί σε σταθερή απόσταση η άνοδος, περίπου **2mm**, από την κάθοδο, σχηματίζουμε με το καλώδιό της σχήμα "V" και το στερεώνουμε στον κύλινδρο της καθόδου. Η διάμετρος της κεφαλής είναι λίγο μικρότερη από τη διάμετρο του πλαισίου με τη μεμβράνη που αποτελεί και δοχείο του ηλεκτρολύτη, ώστε να ελαχιστοποιείται ο χώρος για τον ηλεκτρολύτη. Μικρή ποσότητα ηλεκτρολύτη βοηθά στην μείωση του χρόνου απόκρισης, στην αύξηση της ακρίβειας και μείωση του φαινομένου της υστέρησης.



Σχήμα 4.2. Τα δύο ηλεκτρόδια.



Σχήμα 4.3. Η κεφαλή του αισθητήρα.

4.2.1 Διαδικασία προετοιμασίας της διάταξης

Πριν γίνει κάποια σειρά μετρήσεων, πρέπει να γίνει αλλαγή του ηλεκτροδίου της ανόδου, καθαρισμός της καθόδου, αν αυτό χρειάζεται, αλλαγή του ηλεκτρολύτη και σύνδεση των κομματιών που απαρτίζουν τον αισθητήρα. Στη συνέχεια αφήνεται ο αισθητήρας για διάστημα 8 ωρών σε κορεσμένο διάλυμα θειώδους νατρίου για να καταναλωθεί όλο το οξυγόνο του ηλεκτρολύτη και ύστερα γίνεται βαθμονόμηση.

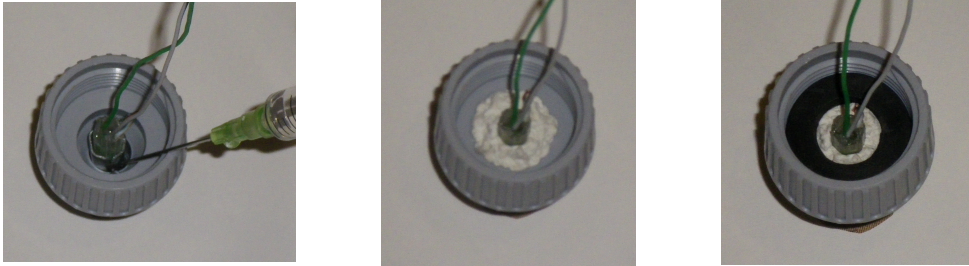
Αρχικά, λοιπόν, παίρνουμε δύο καθαρά ηλεκτρόδια. Υπενθυμίζουμε ότι για τον καθαρισμό της καθόδου (άργυρος) χρειάζεται εμβάπτιση σε διάλυμα με ξίδι και μαγειρική σόδα για λίγα λεπτά. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου τοποθετείται περιμετρικά της καθόδου.

Με το καλώδιο της ανόδου σχηματίζουμε σχήμα "V" και το στερεώνουμε στο σώμα της καθόδου, ώστε το ηλεκτρόδιο να διατηρείται σε σταθερή και μικρή απόσταση από την κάθοδο, περίπου 2mm.

Το σύστημα των δύο τοποθετείται στη συνέχεια μέσα στο πλαίσιο με τη μεμβράνη, μέχρι να ακουμπήσει η κάθοδος στη μεμβράνη. Με μια σύριγγα ρίχνουμε στο πλαίσιο τον ηλεκτρολύτη μέχρι την ορισμένη στάθμη. Ο ηλεκτρολύτης τοποθετείται με το δοχείο, αφού πρώτα αυτό καθαριστεί με απιονισμένο νερό και στεγνωθεί, σε πλάγια θέση για να μην παγιδεύονται μέσα φυσαλίδες αέρα που προκαλούν παρεμβολές. Η ποσότητα είναι περίπου 0,8mL. Επειδή όμως μπορεί να υπάρχουν διαφοροποιήσεις στην επιφάνεια και τον όγκο που καταλαμβάνουν τα ηλεκτρόδια της ανόδου, αφού αντικαθίστανται, μπορεί να υπάρχει διαφοροποίηση στην ποσότητα του ηλεκτρολύτη. Οι διαφοροποιήσεις στο μέγεθος της ανόδου δεν επηρεάζουν την απόδοση του αισθητήρα καθώς η αντίδραση γίνεται στην κάθοδο.

Ακολουθώντας, στεγανοποιούμε το δοχείο με το εύπλαστο υλικό έτσι ώστε να αποτρέπεται η διαρροή του ηλεκτρολύτη και ταυτόχρονα η επαφή με τον αέρα, που, λόγω του νόμου του Henry, θα προκαλέσει διάχυση οξυγόνου στον ηλεκτρολύτη, εκτός αυτής που ελέγχεται από την μεμβράνη. Τέλος, τοποθετούμε

τον μαύρο πλαστικό δακτύλιο, για να αποφευχθεί η είσοδος του δείγματος μέσα στην κυψέλη.



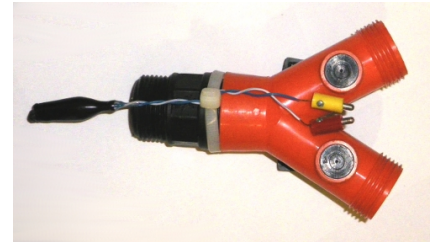
Εικόνα 4.4α. Εισαγωγή ηλεκτρολύτη, στεγανοποίηση και τοποθέτηση του πλαστικού δακτυλίου.



Εικόνα 4.4β. Το όριο μέχρι το οποίο πρέπει να φτάσει η ποσότητα του ηλεκτρολύτη.



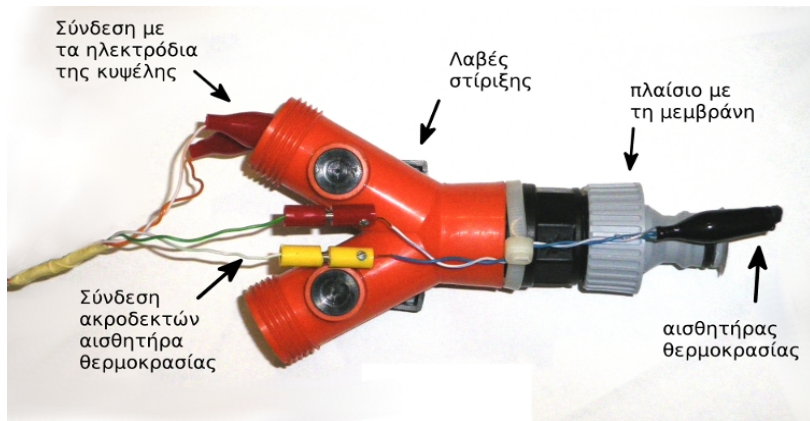
Εικόνα 4.5. Τα δύο κομμάτια που σχηματίζουν το σώμα του αισθητήρα.



Εικόνα 4.6. Το σώμα του αισθητήρα.

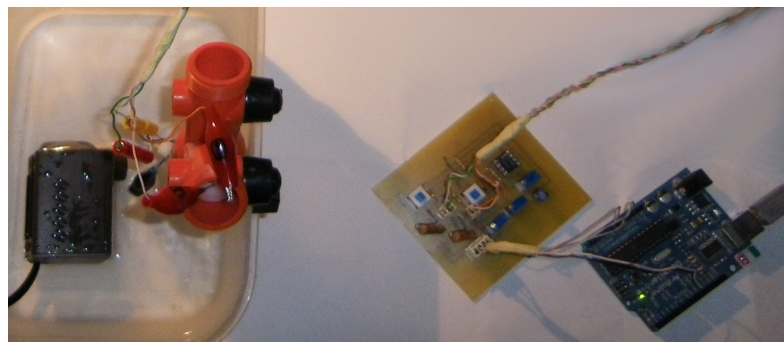
Στη συνέχεια το πλαίσιο βιδώνεται στο άλλο κομμάτι της κατασκευής, το οποίο έχει προσαρμοσμένο πάνω του και τον αισθητήρα θερμοκρασίας. Τα καλώδια συνδέονται με τα κροκοδειλάκια στην πλακέτα με το κύκλωμα, με τη σωστή πολικότητα, δηλαδή το καλώδιο (+) συνδέεται με το ηλεκτρόδιο καθόδου (άργυρος).

Στη συνέχεια, αφήνεται να καταναλώσει το οξυγόνο, στο κορεσμένο διάλυμα θειώδους νατρίου, ή καλύπτοντας την μεμβράνη στεγανά, με τον μεταγωγικό διακόπτη “MeasDO” στην πάνω θέση. Έτσι, έχουμε, πρακτικά, το βραχυκύκλωμα των ηλεκτροδίων, καθώς σε αυτή την θέση συνδέονται με αντίσταση 1Ω. Μετά από πάροδο 8 ωρών ο αισθητήρας είναι έτοιμος για βαθμονόμηση και μέτρηση. Ο διακόπτης “Power” πρέπει να είναι πατημένος μόνο όταν γίνεται μέτρηση. Δεν επηρεάζει το κύκλωμα βραχυκύκλωσης της κυψέλης.

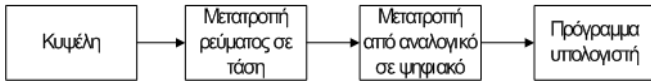


Εικόνα 4.7. Ο αισθητήρας.

Εικόνα 4.8. Ο αισθητήρας τοποθετείται στο δοχείο με το δείγμα προς μέτρηση. Στο δοχείο λειτουργεί αναδευτήρας, που διατηρεί την απαραίτητη ταχύτητα ροής στην περιοχή της μεμβράνης.



Συνολικά το μπλοκ διάγραμμα είναι:



4.3 Η συνάρτηση βαθμονόμησης

Όπως έχει εξεταστεί η έξοδος είναι ανάλογη του οξυγόνου που περνάει μέσα από τη μεμβράνη και ανάγεται. Η θερμοκρασία επιδρά σε αυτήν τη διαδικασία εκθετικά κατά ένα παράγοντα $\{exp(-A_2/T)\}$. Οπότε εμείς για να αναιρέσουμε την επίδραση αυτή, αφού υπολογίσουμε το συντελεστή A_2 , διαιρούμε με την παραπάνω παράσταση δηλαδή πολλαπλασιάζουμε επί:

$$exp(+A_2/T)$$

Ακόμα, η θερμοκρασία επηρεάζει τη διαλυτότητα του οξυγόνου. Θα χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση Weiss για την διαλυτότητα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε °C και της αλμυρότητας σε ppt. Θα επαναλάβουμε την εξίσωση που για το επίπεδο της θάλασσας (760mmHg) είναι:

$$\ln(\Delta O \text{ (σε ml/L)}) = -173,4292 + 249,6339 * 100 / (273,15 + T) + 143,3483 * \ln((273,15 + T) / 100) - 21,8492 * (273,15 + T) / 100 + S(-0,033096 + 0,014259 * (273,15 + T) / 100 - 0,0017 * ((273,15 + T) / 100)^2)$$

$$\Delta O(\text{mg/L}) = 1,4276 * \Delta O(\text{ml/L})$$

οπότε

$$\Delta O(\text{mg/L}) = exp(\ln(\Delta O(\text{σε ml/L})) * 1,4276$$

Υπενθυμίζουμε ότι ο αισθητήρας μετράει τη συγκέντρωση του οξυγόνου, αφού για κάθε μόριο οξυγόνου που ανάγεται δίνει τέσσερα ηλεκτρόνια, δηλαδή ρεύμα ανάλογης τιμής. Οπότε διαιρούμε με την παράσταση $\Delta O(\text{mg/L})$ για να βρούμε το ποσοστό του κορεσμού. Ακόμα για να συμπεριλάβουμε και την επίδραση της βαρομετρικής πίεσης πολλαπλασιάζουμε την παραπάνω παράσταση με την:

$$(P(\text{mmHg}) - P_{\text{ww}}) / (P_0 - P_{\text{ww}})$$

όπου P_{ww} είναι η πίεση εξάτμισης του νερού όπως αυτή προκύπτει από τις ακόλουθες εξισώσεις, για να έχουμε την τιμή του κορεσμού σε υψόμετρο διαφορετικό από το επίπεδο της θάλασσας ($h_0=760$).

$$\log(P_{\text{ww}}) = 8,10765 - (1750,286 / (235 + T)), T \text{ σε } ^\circ\text{C}, \quad P_{\text{ww}} = 10^{\log(P_{\text{ww}})}$$

Οπότε:

$$\Delta O(\text{mg/L})(h) = \Delta O(\text{mg/L}) * [(P(\text{mmHg}) - P_{\text{ww}}) / (P_0 - P_{\text{ww}})]$$

4.3.1 Βαθμονόμηση δύο σημείων

Μετά από πάροδο 8 ωρών μετρούμε μια πολύ χαμηλή τάση που θεωρούμε ότι αντιστοιχεί στο παραμένον ρεύμα. Δεν χρειάζεται να γίνει διόρθωση του σημείου για μηδενική συγκέντρωση. Όπως θα δούμε στο κεφάλαιο “Μετρήσεις” η τιμή αυτή είναι περίπου το 1,6% της απόκρισης για συγκέντρωση 100%. Στο κεφάλαιο “Μετρήσεις” δίνεται παράδειγμα βαθμονόμησης δύο σημείων αφού εξηγηθεί, η λειτουργία του προγράμματος γραφικής διεπαφής.

4.4 Χρήση και συντήρηση

Χρήση

Όσο αφορά στη χρήση του αισθητήρα πρέπει απλά να φροντίζουμε να υπάρχει αρκετή ροή στο δείγμα έτσι ώστε να ανανεώνεται το οξυγόνο στην περιοχή της μεμβράνης. Με τον τρόπο αυτό θα έχουμε ίδια συγκέντρωση τοπικά και στον κύριο όγκο του δείγματος. Στην περίπτωση που γίνεται εργαστηριακή χρήση, η βοήθεια ενός αναδευτήρα είναι επιβεβλημένη. Η χρήση μεμβράνης με μεγαλύτερη διαπερατότητα ως προς το οξυγόνο, επιβάλει μεγαλύτερη ταχύτητα ροής, γιατί το οξυγόνο στην επιφάνεια της μεμβράνης καταναλώνεται συντομότερα.

Ο αισθητήρας κατά τις μετρήσεις πρέπει να μένει όσο γίνεται ακίνητος και κάθετος, ώστε να ελαχιστοποιήσουμε τα σφάλματα που μπορεί να προκύψουν από φυσαλίδες αέρα μέσα στον ηλεκτρολύτη και την αλλαγή της θέσης τους. Υπενθυμίζουμε ότι στην πάνω μεριά του δοχείου του ηλεκτρολύτη υπάρχει μικρή ποσότητα αέρα.

Συντήρηση

Μετά από μερικές μετρήσεις, η ευαισθησία του αισθητήρα μειώνεται. Η οξείδωση των ηλεκτροδίων γίνεται εμφανής και πιο συγκεκριμένα, ο άργυρος αποκτά γκρι χρώμα και χάνει τη γυαλάδα του, και ο ψευδάργυρος στην επιφάνειά του εμφανίζει λευκές και μαύρες περιοχές. Τότε πρέπει να γίνει καθαρισμός της καθόδου και αντικατάσταση της ανόδου. Τα βήματα είναι τα εξής:

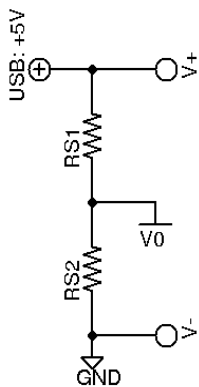
- Αρχικά, αφαιρείται το οξειδωμένο ηλεκτρόδιο της ανόδου και αντικαθίσταται με ένα νέο (ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου). Σε περίπτωση που αυτό δεν είναι δυνατό, όταν δηλαδή δεν υπάρχει διαθέσιμο νέο καθαρό ηλεκτρόδιο τότε μπορεί να γίνει καθαρισμός του υπάρχοντος ηλεκτροδίου. Με ένα μικρό κομμάτι γυαλόχαρτου τρίβεται η επιφάνεια του ψευδαργύρου. Με τον τρόπο αυτό απομακρύνονται τα οξείδια του ψευδαργύρου και αποκαλύπτεται η μεταλλική επιφάνειά του.
- Στη συνέχεια βάζουμε το κεντρικό κομμάτι της κεφαλής με την κάθοδο, μέσα σε διάλυμα με διττανθρακική σόδα και ξίδι για λίγα δευτερόλεπτα μέχρι η αντίδραση να απομακρύνει τα οξείδια του αργύρου και να αποκαλύψει την καθαρή επιφάνεια του μετάλλου του αργύρου.
- Τέλος, η κάθοδος (ή και το ηλεκτρόδιο της ανόδου, αν δεν έχει αντικατασταθεί, αλλά έχει καθαριστεί) εμβαπτίζεται σε απιονισμένο νερό για να καθαριστεί, στεγνώνεται και είμαστε πλέον έτοιμοι για την επόμενη μέτρηση.

4.5 Το κύκλωμα

Το κύκλωμα αποτελείται από τα εξής μέρη:

- Το κύκλωμα τροφοδοσίας,
- το στάδιο μετατροπής ρεύματος σε τάση με το φίλτρο
- το σύστημα του αισθητήρα θερμοκρασίας

4.5.1 Το κύκλωμα τροφοδοσίας



Σχήμα 4.9.
Τροφοδοσία.

Είναι ένας διαιρέτης τάσης. Από την πλακέτα Arduino παίρνουμε 5V και την αναφορά. Ανάμεσα παρεμβάλλουμε δύο αντιστάσεις ίδιας τιμής 200Ω.

$$R_{S1}, R_{S2} \quad 200\Omega$$

Επειδή οι αντιστάσεις είναι ίδιες:

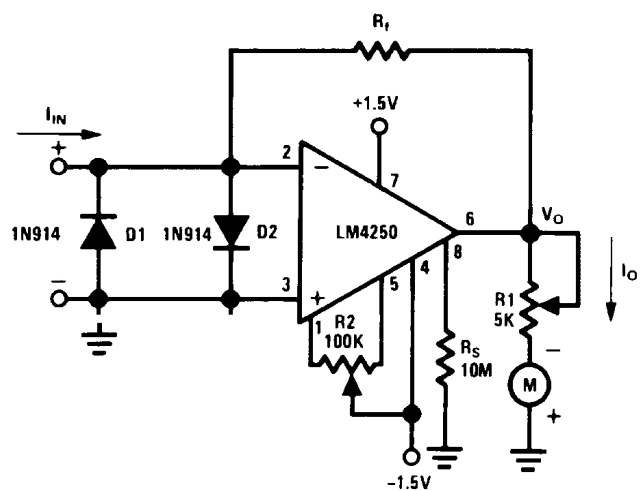
$$V_+ - V_0 = V_0 - V_-$$

Άρα, έχουμε διαθέσιμα για το στάδιο με τον τελεστικό ενισχυτή $\pm 2.5V$ (που χρειάζεται για την τροφοδοσία του) και το V_0 ως αναφορά, δηλαδή ως την εικονική γη.

4.5.2 Το στάδιο μετατροπής ρεύματος σε τάση

Το στάδιο αυτό μετατρέπει το ρεύμα της κυψέλης, που είναι ουσιαστικά μια πηγή ρεύματος η τιμή της οποίας εξαρτάται από το διαλυμένο οξυγόνο, σε τάση. Η τάση εξόδου του σταδίου εξαρτάται μόνο από την μεταβλητή αντίσταση $R_{CONV}=R_f$. Είναι ενεργό στοιχείο. Αν δεν είχαμε τον τελεστικό, το ρεύμα δεν θα επαρκούσε για να τροφοδοτήσει έστω και ένα πολύ μικρό φορτίο. Με τον τελεστικό δεν υπάρχει πρόβλημα καθώς το επιπλέον ρεύμα παρέχεται από αυτόν. Υποθέτουμε ότι η αντίσταση μέχρι την μη-αναστρέφουσα είσοδο του τελεστικού, δηλαδή του ηλεκτροδίου και του καλωδίου, είναι μηδενική κατά προσέγγιση. Οι δίοδοι στην είσοδο του σταδίου προστατεύουν τον τελεστικό από υπερεντάσεις μέχρι 75mA. Η επιλογή της τιμής της R_f γίνεται ανάλογα με την ένταση του ρεύματος της κυψέλης και πρέπει να διατηρεί την τάση εξόδου του τελεστικού μέσα σε ορισμένα όρια, για όσο δηλαδή ο τελεστικός δεν φτάνει στον κόρο. Επειδή, η τάση τροφοδοσίας του για τη συγκεκριμένη συνδεσμολογία είναι $\pm 1.5V$, τάση εξόδου του, V_{out} , είναι ανάλογη του ρεύματος εισόδου, I_{cell} , και φυσικά $R_f = V_{out}/I_{cell}$, όσο η τάση διατηρείται από 0 ως 0.7V κατά απόλυτη τιμή. Ανάλογα λοιπόν ρυθμίζουμε την R_f .

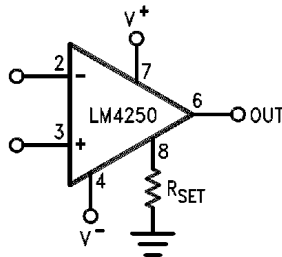
Στην έξοδο τοποθετούμε τρίμμερ για να έχουμε την δυνατότητα ορισμού του πεδίου μεταβολής της μετρούμενης τάσης εξόδου, χωρίς τη μεταβολή της τιμής της αντίστασης R_f . Αυτό ίσως είναι χρήσιμο σε άλλες εφαρμογές.



Σχήμα 4.10. Το κύκλωμα που προτείνεται από το application note του LM4250. [19]

4.5.2.1 Καθορισμός ηλεκτρικών χαρακτηριστικών του τελεστικού LM4250

4.5.2.1.1 Ρεύμα ηρεμίας



Σχήμα 4.11.
Θέση της R_{SET} . [19]

Η τιμή της αντίστασης R_{SET} καθορίζει την τιμή του ρεύματος ηρεμίας (quiescent current), το οποίο θέλουμε να διατηρήσουμε σε πολύ χαμηλή τιμή [19]. Ο συγκεκριμένος τελεστικός είναι σχεδιασμένος ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε φορητές συσκευές μέτρησης που τροφοδοτούνται με μπαταρία και οι οποίες θέλουμε να έχουν μεγάλη αυτονομία. Η σχέση που δίνει το ρεύμα ηρεμίας για την αντίσταση συνδεδεμένη με την γη, είναι:

$$I_{SET} \approx \frac{V^+ - 0.5}{R_{SET}} \quad (4.1)$$

Η αντίσταση που χρησιμοποιούμε έχει τιμή:

R_{SET}	10 MΩ
-----------	-------

Οπότε το ρεύμα ηρεμίας έχει τιμή:

$$I_{SET} = 200 \text{ nA}$$

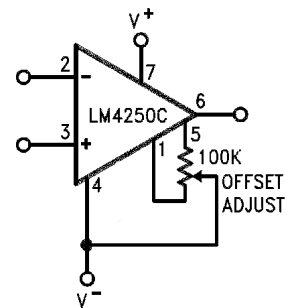
Η ισχύς που καταναλώνει ο τελεστικός είναι $P_D = 3,6 \mu\text{W}$.

4.5.2.1.2 Offset nulling

Χρησιμοποιείται μεταβλητή αντίσταση (τρίμμερ) με τιμή:

R_{offset}	100 KΩ
--------------	--------

συνδεδεμένη στους ακροδέκτες 1 και 4 τροφοδοτούμενη από το V^- . Στην τελική συνδεσμολογία, σχήμα 4.13 που περιλαμβάνει και την ανάδραση, βραχυκυκλώνουμε τις δύο εισόδους του τελεστικού και τις συνδέουμε με την γη (την εικονική). Στη συνέχεια μεταβάλλοντας την μεταβλητή αντίσταση βρίσκουμε το σημείο στο οποίο η έξοδος μηδενίζεται. Η επίδραση του V_{OS} στην τελική έξοδο του σταδίου, έχει εξαλειφθεί.



Σχήμα 4.12.
Θέση του τρίμμερ. [19]

4.5.3 Το βαθυπερατό φίλτρο

Είδαμε ότι το σήμα εξόδου είναι ανάλογο του οξυγόνου που ανάγεται και άρα του οξυγόνου που εισέρχεται την κυψέλη μέσω της μεμβράνης. Έτσι η ανομοιόμορφη κατανομή του δημιουργεί ανάλογες μεταβολές στο σήμα της εξόδου. Αφού παίρνουμε με την πλακέτα στιγμιαίες μετρήσεις θέλουμε αυτές να είναι όσο το δυνατό σταθερότερες.

Στόχος του σταδίου του βαθυπερατού φίλτρου είναι να εξαλειφθούν ταλαντώσεις της εξόδου των προηγούμενων σταδίων της ενίσχυσης που οφείλονται σε ταλαντώσεις του ρεύματος εξόδου της αισθητήριας διάταξης λόγω της μη ομοιόμορφης κατανομής του οξυγόνου στο μέσο. Υποθέτουμε ταλαντώσεις συχνότητας περί το 1Hz, αλλά μας ενδιαφέρει η σχεδόν-dc συνιστώσα. Δηλαδή θα επιλέξουμε πολύ μικρή συχνότητα αποκοπής.

Συνάρτηση μεταφοράς του φίλτρου είναι, αν θεωρήσουμε κύκλωμα RC:

$$H_C = \frac{V_C}{V_{in}} = \frac{1}{1+RCs} \quad (4.2)$$

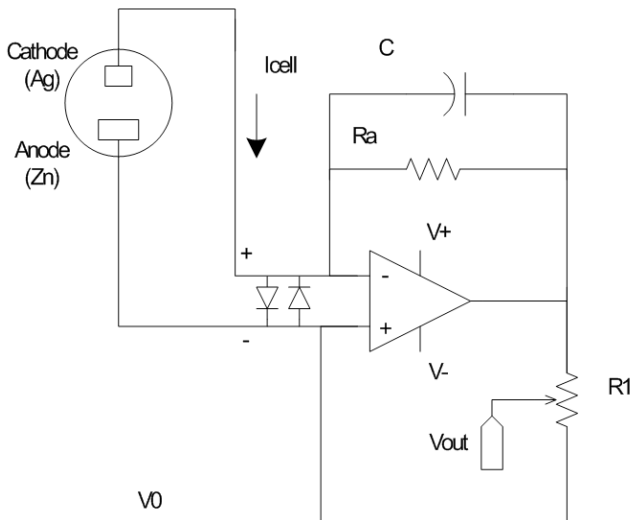
όπου ως τελική έξοδο επιλέγουμε την τάση στα άκρα του πυκνωτή.
 Η συχνότητα αποκοπής είναι:

$$f_c = \frac{1}{2\pi RC} \quad (4.3)$$

Η συχνότητα αποκοπής είναι ίδια αν τοποθετήσουμε τον πυκνωτή παράλληλα στη δεύτερη αντίσταση σε μια τοπολογία αναστρέφουσας συνδεσμολογίας. Στην περίπτωση μας, θα ενσωματώσουμε το φίλτρο στο στάδιο μετατροπής ρεύματος σε τάση. Ένας πυκνωτής χωρητικότητας 0,1μF, παράλληλα στην αντίσταση, αρκεί για την εξάλειψη των ανεπιθύμητων ταλαντώσεων. Η συχνότητα αποκοπής είναι 0,1Hz, περίπου. Δεν θέλουμε πολύ μεγάλο πυκνωτή διότι θα μπορούσε να αποθηκεύει φορτία και να επηρεάζει την απόκριση, σε μεταβατικές καταστάσεις όπως στην αρχή μιας μέτρησης. Ακόμα, υπερβολική σταθερότητα που θα είχε η απόκριση με ένα τέτοιο πυκνωτή θα μας απέκρυπτε αναπηδήσεις που δείχνουν ότι η άνοδος ή ο ηλεκτρολύτης θέλει αντικατάσταση. Με τιμή αντίστασης $R_{CONV} = 150K\Omega$, η συχνότητα αποκοπής είναι 10,6Hz, περίπου. Η τιμή αυτή διαφοροποιείται ανάλογα με την μεταβολή της αντίστασης, αλλά θεωρούμε ότι η σε κάθε περίπτωση το φίλτρο έχει τη λειτουργία που περιγράφηκε.

Πυκνωτής φίλτρου, C	0,1μF
---------------------	-------

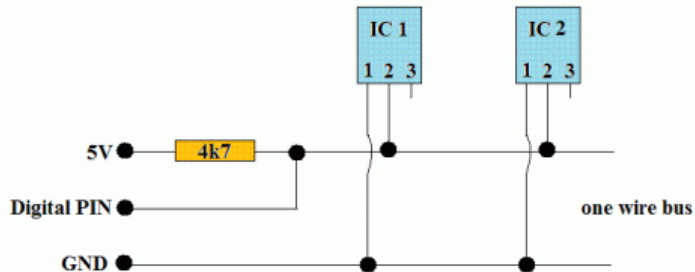
Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η αισθητήρια διάταξη με το κύκλωμα μετατροπής ρεύματος σε τάση και τον πυκνωτή-φίλτρο.



Σχήμα 4.13. Το κύκλωμα.

4.5.4 Το σύστημα του αισθητήρα θερμοκρασίας DS18B20

Το ολοκληρωμένο DS18B20 είναι ένας αισθητήρας θερμοκρασίας που χρησιμοποιεί μόνο έναν ακροδέκτη από τους συνολικά τρεις για την επικοινωνία του. Έχει δυνατότητα μέτρησης θερμοκρασίας σε ανάλυση 9 ως 12 bits, με ακρίβεια $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ στο εύρος -10°C ως 85°C . Ακόμα, μπορεί να τροφοδοτείται απευθείας από την γραμμή των δεδομένων.



Σχήμα 4.14. Η συνδεσμολογία που υλοποιεί τον δίαυλο επικοινωνίας του αισθητήρα DS18B20. [29]

Ο δίαυλος επικοινωνίας υλοποιείται βραχυκυκλώνοντας τον ακροδέκτη ακροδέκτη 2 του αισθητήρα θερμοκρασίας με έναν ψηφιακό ακροδέκτη του συστήματος Arduino, όπως θα δούμε στη συνέχεια.

4.6 Κατασκευή της πλακέτας (PCB)

Το κύκλωμα της πλακέτας σχεδιάστηκε με το ελεύθερο λογισμικό σχεδίασης κυκλωμάτων “Eagle”. Αρχικά, σχεδιάστηκε το layout, και στη συνέχεια επελέγησαν τα footprints και σχεδιάστηκαν οι αγωγοί δρόμοι για τη μάσκα. Για να μην υπάρχουν διασταυρώσεις, χρησιμοποιήθηκαν βοηθητικές αντιστάσεις τιμής 1Ω έκαστη.

Η μάσκα, που υπάρχει στο παράρτημα, τοποθετείται πάνω από την πλακέτα, η οποία είναι καλυμμένη με φωτοευαίσθητο υλικό. Το υλικό αυτό, όταν φωτιστεί με ακτινοβολία UV, πολυμερίζεται. Η καλυμμένη με τη μάσκα πλακέτα φωτίζεται για 3 λεπτά με υπέρυθη ακτινοβολία σε ειδική συσκευή. Στη συνέχεια αφαιρείται από τη συσκευή και τοποθετείται σε διαλυτικό. Το φωτισμένο υλικό απομακρύνεται στο διαλυτικό και παραμένουν οι αγωγοί δρόμοι και οι βάσεις - footprints όπως σχεδιάστηκαν στη μάσκα. Στη συνέχεια τοποθετήσαμε τα στοιχεία του κυκλώματος και τα κολλήσαμε με καλά.

Το κύκλωμα:

Υπόμνημα:

RS1, RS2: οι αντιστάσεις του σταδίου τροφοδοσίας,

RDS4K7: η αντίσταση που χρειάζεται για την πόλωση του αισθητήρα θερμοκρασίας,

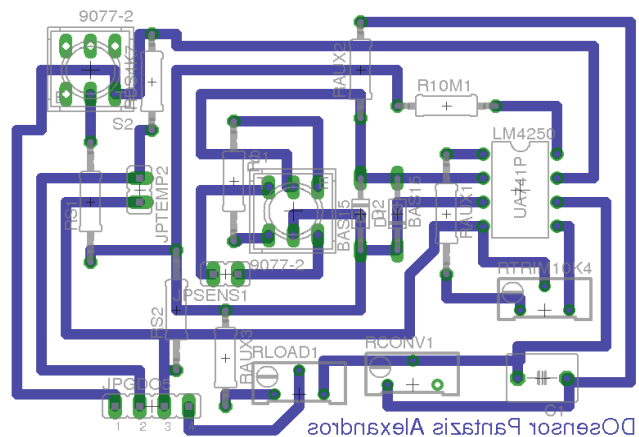
R10M1: η αντίσταση που ρυθμίζει το ρεύμα ηρεμίας του τελεστικού,

RTRIM10K4: το τρίμερ για τη ρύθμιση του offset,

RLOAD: το φορτίο,

RCONV: η μεταβλητή αντίσταση που χρησιμοποιείται για την μετατροπή του ρεύματος σε τάση, και η τιμή της οποίας επιλέγεται ώστε να έχουμε στη διάθεσή μας το κατάλληλο εύρος τιμών της τάσης εξόδου,

C1: ο πυκνωτής που εξαλείφει τις ανεπιθύμητες ταλαντώσεις,

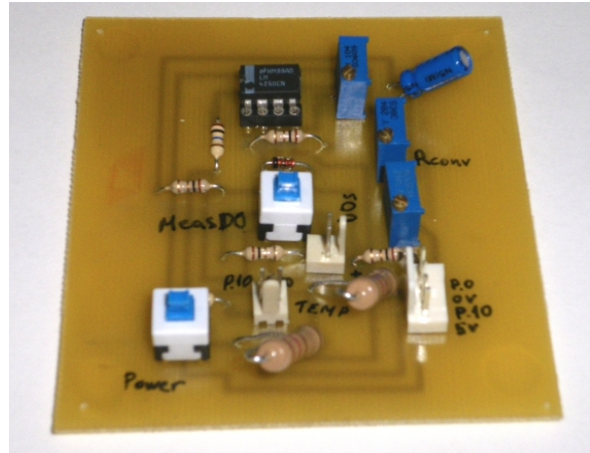


Σχήμα 4.15. Το σχέδιο PDB.

RAUX1, RAUX2, RAUX3: οι βοηθητικές αντιστάσεις με τιμή 1Ω που χρησιμοποιήθηκαν για να αποφευχθούν οι διασταυρώσεις, αφού θέλαμε οι αγώγιμοι δρόμοι να καταλαμβάνουν ένα μόνο επίπεδο,
JPSENS1: οι ακροδέκτες για σύνδεση του αισθητήρα οξυγόνου,
JPTEMP2: οι ακροδέκτες για τη σύνδεση του αισθητήρα θερμοκρασίας,
JPGDO5: οι ακροδέκτες που καταλήγουν στους κατάλληλους ακροδέκτες του συστήματος Arduino.

Η έτοιμη πλακέτα φαίνεται στην εικόνα.

- Το καλώδιο που καταλήγει την κυψέλη τοποθετείται στο jumper “**DOs**”.
- Το καλώδιο που καταλήγει στον αισθητήρα θερμοκρασίας, τοποθετείται στο jumper “**TEMP**”.
- Τα τέσσερα καλώδια που καταλήγουν στην πλακέτα Arduino (5V, pin0, GND, pin10), τοποθετούνται στη ανάλογη θέση.
- Ο μεταγωγικός διακόπτης “**Power**” είναι ο διακόπτης τροφοδοσίας που παρέχει την τάση όταν είναι στην κάτω θέση.
- Ο μεταγωγικός διακόπτης “**MeasDO**” υλοποιεί δύο επιμέρους κύκλωμα. Συνδέει την κυψέλη στο κύκλωμα μετατροπής ρεύματος σε τάση ή συνδέει την κυψέλη σε μια αντίσταση 1Ω , που πρακτικά βραχυκυκλώνει την κυψέλη.

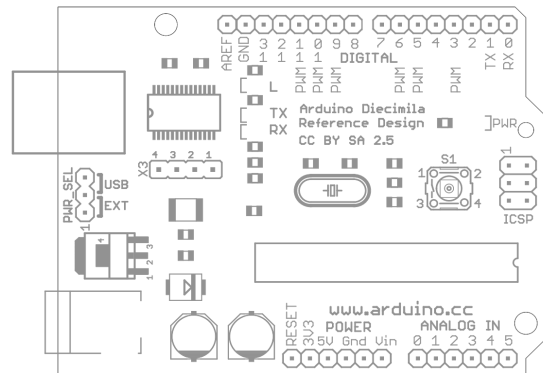


Σχήμα 4.16.
Η πλακέτα με το κύκλωμα.

4.7 Ο μικροελεγκτής - Arduino

Για να μπορέσουμε να συνδέσουμε τον αισθητήρα με τον υπολογιστή χρειάζεται να μετατρέψουμε το αναλογικό σήμα τάσης εξόδου του αισθητήρα σε ψηφιακό. Δηλαδή χρειαζόμαστε ένα μετατροπέα A/D. Αυτό είναι μια από τις δυνατότητες της πλακέτας που επιλέξαμε. Η πλακέτα προσφέρει τη δυνατότητα διασύνδεσης μέσω της σειριακής θύρας USB.

Η πλακέτα που χρησιμοποιήθηκε είναι η *Arduino Duemilanove*. Η πλακέτα βασίζεται στον μικροελεγκτή ATmega168. Έχει 14 ψηφιακές εισόδους-εξόδους, έξι από τις οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως PWM εξόδοι, έξι αναλογικές εισόδους, έναν ταλαντωτή 16 MHz, ένα σύστημα για σύνδεση σε USB, έναν ακροδέκτη εξωτερικής τροφοδοσίας, και ένα κουμπί επανεκκίνησης (reset).



Σχήμα 4.17.

Σχέδιο της πλακέτας Arduino.

4.7.1 Το πρόγραμμα Arduino

Ζητούμενο ήταν να γίνεται μετατροπή της αναλογικής τάσης εξόδου του αισθητήρα σε ψηφιακό σήμα και αυτό να δίνεται στην σειριακή USB θύρα και να πραγματοποιείται επικοινωνία με τον αισθητήρα DS18B20.

Όσο αφορά στη μετατροπή της τάση εξόδου από αναλογικό σε ψηφιακό, το ψηφιακό σήμα είναι ένας αριθμός από το 0 ως το 255. Όπως είδαμε η κβάντωση γίνεται σε 10bit, δηλαδή 1024 στάθμες. Η έξοδος της πλακέτας προς τη USB είναι ένα byte, δηλαδή 8bit ή 256 στάθμες. Άρα χρειάζεται να γίνει αντιστοίχιση από το εύρος (*sensorMin*, *sensorMax*) στο (0, 255). Για την επικοινωνία με τον αισθητήρα θερμοκρασίας χρησιμοποιούμε τις βιβλιοθήκες <OneWire> και <DallasTemperature>.

Ορίζουμε:

- το **pin 0** ως τον ακροδέκτη στον οποίο συνδέουμε την έξοδο του κυκλώματος και
- το **pin 10** ως τον ακροδέκτη επικοινωνίας με τον DS18B20.

Οι τιμές δίνονται στη σειριακή θύρα **κάθε 2,5s** στη μορφή:

o...
t...

όπου η πρώτη τιμή αφορά στην τάση εξόδου του αισθητήρα και η δεύτερη είναι η θερμοκρασία. Το πρόγραμμα σε java στη συνέχεια επεξεργάζεται αυτές τις τιμές.

Από τη λειτουργία του κυκλώματος, όπου η τάση εξόδου του σταδίου της μετατροπής ρεύματος σε τάση είναι 0 ως -1,2V σε σχέση με την εικονική γη, επιλέγουμε τις εξής τιμές ως τις ακραίες τιμές που μπορούμε να μετρήσουμε:

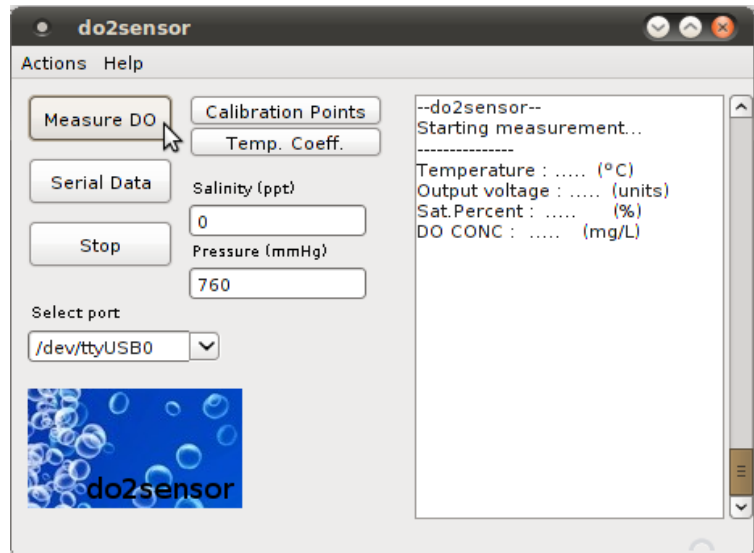
$sensorMin = 512$ Στην εικονική γείωση, δηλαδή στα 2,5V.
 $sensorMax = 128$ Στα 0,7V περίπου, δηλαδή σε 1,8V χαμηλότερα από την εικονική γείωση.

Η πραγματικά μέγιστη τιμή, η ελάχιστη δηλαδή τιμή εξόδου, καθώς είναι 0,9V, δηλαδή 1,6V χαμηλότερα από την εικονική γείωση. Η τάση αυτή αντιστοιχεί στην τιμή 184/1024, όπου 1024 είναι ο αριθμός των σταθμών κβάντωσης. Η διαφορά των δύο τιμών είναι 328. Επιλέγουμε όμως την τιμή 128, για να έχουμε την αντιστοίχιση εύρους (0, 383) στο εύρος (0,255). Ο κώδικας του προγράμματος υπάρχει στο παράρτημα.

Υπενθυμίζουμε ότι το κύκλωμα μετατροπής ρεύματος σε τάση δημιουργεί αρνητική τάση στην έξοδό του, ανάλογη με το ρεύμα προς μετατροπή. Για το λόγο αυτό η τιμή `sensorMin` είναι μεγαλύτερη από την τιμή `sensorMax`. Ακόμα πρέπει να σημειωθεί ότι η διακριτική ικανότητα του μετατροπέα είναι $5/1024=4,88mV$.

4.8 Το πρόγραμμα γραφικής διεπαφής

Στα πλαίσια της εργασίας αναπτύχθηκε το πρόγραμμα “`do2sensor`”, σε γλώσσα `java`, η λειτουργία του οποίου συνίσταται στο να δέχεται τα σειριακά δεδομένα από την πλακέτα `Arduino`, να τα επεξεργάζεται με βάση δεδομένα που δέχεται από το χρήστη και να τα παρουσιάζει σε αυτόν. Η γραφική διεπαφή έχει περιέχει τα εξής στοιχεία: Ένα `JPanel` μέσα στο οποίο τοποθετούνται τα διάφορα στοιχεία, ένα `JPanel` ως `statusbar` και ένα `JMenuBar`. Μέσα στο κεντρικό `panel` τοποθετούνται τα `JButtons` που αντιστοιχούν στις διάφορες συναρτήσεις, δύο `JTextField` στα οποία εισάγονται τα δεδομένα που πρέπει να παρέχει ο χρήστης, ένα `JTextArea` όπου θα παρουσιάζονται σε πραγματικό χρόνο τα αποτελέσματα και ένα `JComboBox` για την επιλογή της θύρας, ανάλογα με το λειτουργικό. Για την αποστολή και λήψη δεδομένων μέσω της θύρας στο πρόγραμμα χρησιμοποιήθηκαν οι βιβλιοθήκες `librxtx-java` που παρέχουν τις κατάλληλες συναρτήσεις. Η εφαρμογή αναπτύχθηκε σε περιβάλλον `NetBeans`.



Σχήμα 4.18.
Η γραφική διεπαφή.

Επιλογή “**Calibration Points**”:

4.8.1 Χρήση του προγράμματος

- Αρχικά, επιλέγουμε τη θύρα επικοινωνίας (**Select Port**) στην οποία έχουμε συνδέσει την πλακέτα `Arduino`. Οι επιλογές είναι “`/dev/ttyUSB0`” για το λειτουργικό `linux` και “`COM3`” για τα `windows`.
- Στην συνέχεια εισάγουμε την τιμή της αλμυρότητας στο πεδίο “**Salinity**” σε μέρη ανά χιλιάδα υπό μορφή ακεραίου (`ppt`), ή αφήνουμε την προεπιλεγμένη τιμή `0`.
- Αν δεν βρισκόμαστε στο επίπεδο της θάλασσας, τοποθετούμε την τιμή της βαρομετρικής πίεσης σε `mmHg` στο πεδίο “**Pressure**”.
- Τέλος, πατάμε το κουμπί “**Measure DO**” για να ξεκινήσει η μέτρηση και περιμένουμε μέχρι να σταθεροποιηθεί η ένδειξη στο πεδίο `JTextArea`.

Επιλογή “**Calibration Points**”:

Επιλογή “**Temp. Coeff.**”:

Για να εκτελεστεί το πρόγραμμα, περιηγούμε στο φάκελο όπου είναι αποθηκευμένος ο φάκελος με το πρόγραμμα και εκτελούμε την εντολή:

```
java -jar do2sensor.jar
```

Η επιλογή “**Serial Data**” χρησιμοποιείται κατά τη βαθμονόμηση. Η λειτουργία είναι απλά να εμφανίζει στο πεδίο τους αριθμούς που δίνει ως έξοδο η πλακέτα Arduino και που αντιστοιχούν στην τάση εξόδου της διάταξης. Η διαδικασία που ακολουθείται για τη βαθμονόμηση είναι:

- Μετράται η θερμοκρασία, και υπολογίζουμε το διορθωτικό παράγοντα σε σχέση με τη θερμοκρασία αναφοράς.
- Με χρήση της επιλογής “Serial Data” βρίσκουμε τον αριθμό (0-255) που αντιστοιχεί στην τάση εξόδου, έστω “ a_1 ”.
- Με χρήση εμπορικού αισθητήρα ή άλλης μεθόδου βρίσκουμε (πίνακες) τη συγκέντρωση του οξυγόνου στο δείγμα, έστω “ c_1 ”.
- Επειδή χρειαζόμαστε περισσότερα του ενός δείγματα, επαναλαμβάνουμε τα παραπάνω.
- Αφού αντισταθμίσουμε τα a_i ως προς την επίδραση της θερμοκρασίας στη διαπερατότητα της μεμβράνης, δηλαδή πολλαπλασιάζοντάς τα με $\exp(+A_2/T)$, έχουμε n ζεύγη (a_i, c_i) , τα τοποθετούμε στο αρχείο “**points.dat**”, διαδοχικά, ένα στοιχείο σε κάθε γραμμή, αλλά αντί για την τιμή της συγκέντρωσης τοποθετούμε στο αρχείο την τιμή πολλαπλασιασμένη επί 100, δηλαδή $\{a_i\} \setminus n$ $\{c_i * 100\} \setminus n$ κοκ. Το πρόγραμμα εκτελεί στη συνέχεια γραμμική παρεμβολή.

Τα δεδομένα, όπως φαίνεται και στην εικόνα. παρουσιάζονται με την εξής μορφή:

<i>Temperature :</i>	...($^{\circ}C$)
<i>Output Voltage :</i>	...(units)
<i>Sat.Percent :</i>	...(%)
<i>DO CONC:</i>	...(mg/L)

Με κάθε αλλαγή των τιμών τις οποίες δέχεται το πρόγραμμα, αυτόματα γίνεται υπολογισμός της συγκέντρωσης και ανανέωση των δεδομένων του πεδίου JTextArea.

5. Μετρήσεις

5.1 Η συμπεριφορά της διάταξης

Αρχικά, εξετάστηκε αν η διάταξη έχει την αναμενόμενη συμπεριφορά. Δοκιμάστηκαν διαφορετικών σχεδιασμών κεφαλές, δηλαδή μορφών ηλεκτροδίων (επίπεδα, μορφής “U”, σπειροειδή). Μετρήσεις έγιναν για διάφορες μεμβράνες (teflon και πολυαιθυλένιο από σακούλες του εμπορίου). Καταλήξαμε στη διάταξη, που περιγράψαμε, αφού μελετήσαμε τα αποτελέσματα και βρήκαμε ότι η διάταξη αυτή παρουσιάζει την περισσότερο αναμενόμενη συμπεριφορά.

Η διάταξη παρουσίαζε μεγάλες διαφοροποιήσεις της τάσης εξόδου σε σχέση με τις αλλαγές της συγκέντρωσης ή της θερμοκρασίας. Ακόμα, παρουσίαζε και τη συντομότερη απόκριση, κάτι που σημαίνει ότι:

- η αναγωγή του οξυγόνου στην κάθοδο δεν περιορίζεται από την επιφάνεια της ανόδου,
- η διάχυση καθορίζεται από το συντελεστή διάχυσης του οξυγόνου μέσω της μεμβράνης,
- το πάχος του λεπτού στρώματος ηλεκτρολύτη ανάμεσα στην κάθοδο και τη μεμβράνη είναι αμελητέο.

Στη διάταξη μετρήσαμε παραμένον ρεύμα, δηλαδή παρατηρήσαμε ρεύμα σε μηδενική συγκέντρωση οξυγόνου στον ηλεκτρολύτη. Το φαινόμενο έχει παρατηρηθεί σε πολλές εργασίες και διατάξεις [8]. Το παραμένον ρεύμα δείχνει ότι υπάρχει κάποια **διάβρωση** των υλικών των ηλεκτροδίων κάτι που επιβεβαιώνεται καθώς μετά από διάστημα μερικών ημερών συνεχούς λειτουργίας η επιφάνεια της καθόδου (άργυρος) έχει αλλοιωθεί και έχει αποκτήσει σκούρο χρώμα, που υποθέτουμε ότι είναι οξείδιο του αργύρου, Ag_2O . Ακόμα η άνοδος (ψευδάργυρος) έχει αναπτύξει εκτός από τα άσπρα $\text{Zn}(\text{OH})_2$ και ZnO στην επιφάνειά του και μαύρου χρώματος περιοχές που πιθανώς να είναι ZnS_2 , ή μη-στοιχειομετρικά οξείδια της μορφής Zn_{1+x}O από την άμεση αντίδραση με το οξυγόνο [17]. Όταν η αλλοίωση γίνει εμφανής πρέπει να γίνει η απαραίτητη συντήρηση.

5.1.1 Μέτρηση της τάσης της κυψέλης

Στο διάλυμα που έχει επιλεγεί, η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται μεταξύ των ηλεκτροδίων, η τάση ανοιχτοκύκλωσης της κυψέλης δηλαδή, είναι 0,750V. Δηλαδή μέσα στα όρια (0,6 ως 0,8V) που καθίσταται δυνατή η αναγωγή του οξυγόνου. Όταν τα ηλεκτρόδια είναι καθαρισμένα η πόλωσή τους είναι πιο σύντομη.

Εκυψέλης	0,750V
----------	--------

5.1.2 Υπολογισμός σταθεράς διαπερατότητας της μεμβράνης

Για ορισμένης συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου θερμό δείγμα, μετράμε για θερμοκρασία T_1 την τιμή C_1 , για την οποία μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε μονάδες volt της τιμής της τάσης εξόδου. Οι μονάδες δεν μας ενδιαφέρουν, αφού υπολογίζουμε το λόγο των τάσεων εξόδου, αλλά χρειάζεται να έχουμε την ίδια τιμή για το μηδέν στην κλίμακά μας. Στη συνέχεια αφήνουμε το δείγμα να ψυχρανθεί επειδή με τη μείωση της θερμοκρασίας αυξάνεται η διαλυτότητα και δεν κινδυνεύουμε να έχουμε απομάκρυνση του οξυγόνου και μετράμε για θερμοκρασία T_2 την τιμή C_2 .

Έχουμε από την (3.60) για ίδια συγκέντρωση C_0 :

$$C_1 = C_0 \cdot \exp(-A_2/T_1) \quad \text{και} \quad C_2 = C_0 \cdot \exp(-A_2/T_2)$$

οπότε υπολογίζουμε τον συντελεστή:

$$A_2 = \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \cdot (\ln C_1 - \ln C_2) = \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{C_1}{C_2} \quad (5.1)$$

Για τη μέτρηση της σταθεράς για το Teflon (0,08mm) έγινε σειρά μετρήσεων. Οι μετρήσεις έγιναν δύο φορές με διαφορά 24ων ωρών, με ηλεκτρόδια και ηλεκτρολύτη δυο και τριών ημερών αντίστοιχα, χωρίς να αντικατασταθούν. Το δείγμα και στις δύο περιπτώσεις είχε τη συγκέντρωση κορεσμού που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία των 18°C. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η θερμοκρασία επηρεάζει τη μεμβράνη και την έξοδο του αισθητήρα κατά τον τρόπο που προβλέπει το μοντέλο, με βάση τις εξισώσεις που παρουσιάστηκαν παραπάνω. Οι μετρήσεις φαίνονται στους παρακάτω πίνακες. Υπενθυμίζουμε ότι επελέγη το συγκεκριμένο υλικό λόγω της γρηγορότερης απόκρισης, της μεγαλύτερης εξάρτησης από τη ροή που συνεπάγεται μεγαλύτερη εξάρτηση της εξόδου από τη διαπερατότητα της μεμβράνης.

Οι μετρήσεις έγιναν σε αρκετά μεγάλο εύρος και με μεγάλη ακρίβεια στη μέτρηση της θερμοκρασίας.

T (°C)	T (K)	Vout (mV)	A ₂								
9,25	282,25	416	5867	5700	4932	4689	3958	3837	3531	3096	
9,38	282,38	420	5661	4860	4633	3906	3790	3485	3051		
9,94	282,94	437	4457	4367	3674	3584	3283	2857			
11,06	284,06	465	4272	3395	3339	3017	2579				
12,13	285,13	492	2947	3002	2675	2246					
14,25	287,25	531	3135	2362	1805						
15,13	288,13	549	1669	1343							
16,12	289,12	560	1135								
17,69	290,69	572									
MO(A ₂)			3643	3575	3510	3488	3402	3393	3291	3096	

Η μέση τιμή για τις μετρήσεις αυτές είναι 3425, η τυπική απόκλιση 173 και η μέση απόκλιση από τη μέση τιμή 129 μονάδες. Προκύπτει, λοιπόν, η τιμή του συντελεστή A₂:

A ₂ (Teflon)	3425
-------------------------	------

Στους 23°C εξετάζουμε τη μεταβολή που προκαλεί ένας βαθμός στην έξοδο:

$$\frac{\exp\left(\frac{-A_2}{T}\right)}{\exp\left(\frac{-A_2}{(T+1)}\right)} = \exp\left(-A_2 \frac{1}{T(T+1)}\right) = \exp\left(\frac{-3378}{296 \cdot 297}\right) = 0,96$$

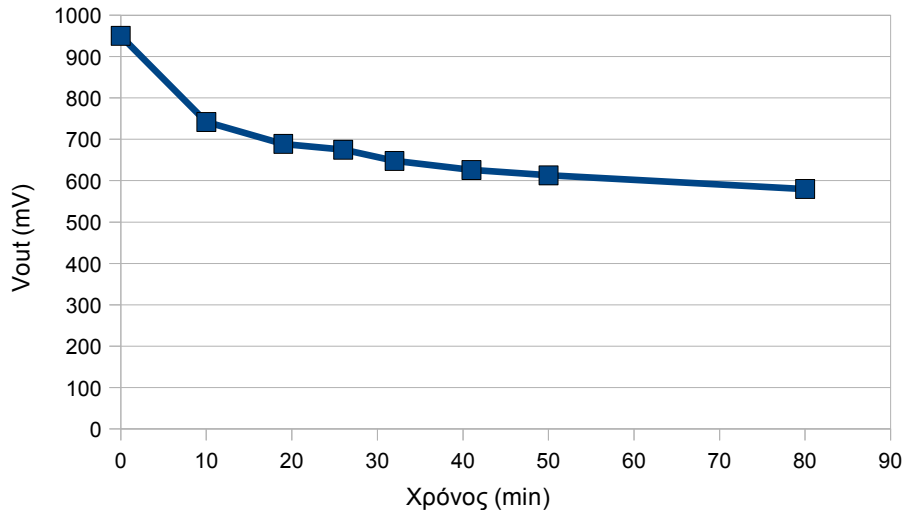
Άρα, στους 23°C η διαφορά ενός βαθμού αλλάζει την έξοδο του αισθητήρα κατά **4%**, όταν χρησιμοποιείται το Teflon πάχους 0,08mm. Θεωρούμε την τιμή αυτή σταθερή στο εύρος θερμοκρασίας λειτουργίας του αισθητήρα.

5.3 Επίδραση της ανάδευσης

Η επίδραση της ανάδευσης όταν χρησιμοποιείται μεμβράνη Teflon μετρήθηκε να είναι γύρω στο 40%, στους 20°C. Η τιμή αυτή δείχνει ότι το συγκεκριμένο υλικό έχει αρκετά μεγάλη διαπερατότητα, ώστε να θεωρήσουμε ότι η διάχυση ελέγχεται από τη μεμβράνη. Εξετάστηκε ο λόγος των αποκρίσεων:

$$(\text{Έξοδος με ανάδευση} - \text{Έξοδος χωρίς ανάδευση}) / \text{Έξοδος με ανάδευση} = 40\%$$

Το παραπάνω αποτέλεσμα προέκυψε από τις μετρήσεις όπως παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα. Στη χρονική στιγμή 0 διακόπτουμε την ανάδευση ενώ ο αισθητήρας συνεχίζει να λειτουργεί.

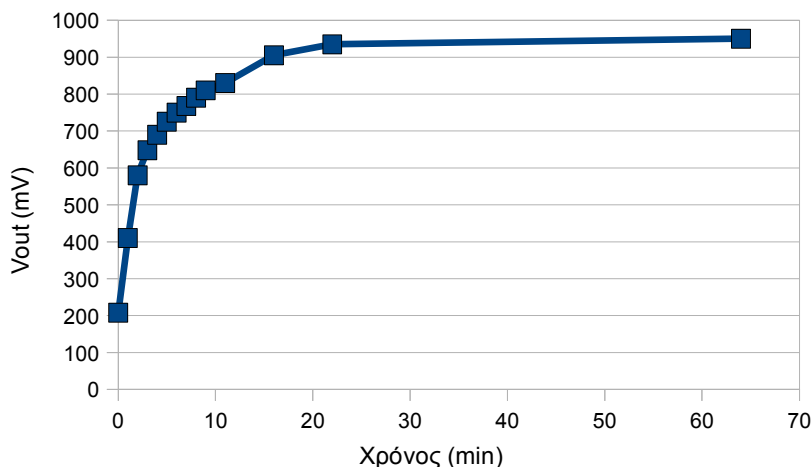


Διάγραμμα 5.1. Η έξοδος μετά από τη διακοπή της ανάδευσης.

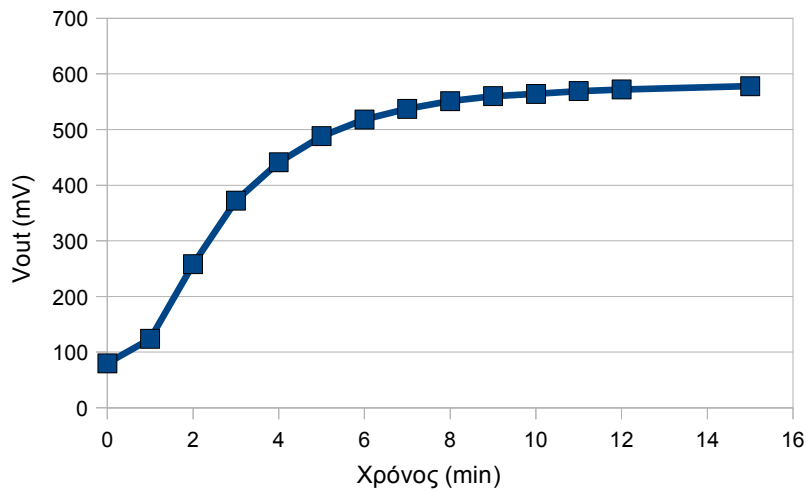
Αρχική τιμή 950mV και τελική τιμή μετά τη διακοπή της ανάδευσης 580mV. Μετράμε λόγο οπότε το αποτέλεσμα είναι το ίδιο ακόμα και αν αλλάξει ο συντελεστής της μετατροπής ρεύματος σε τάση, με αλλαγή της τιμής της μεταβλητής αντίστασης. Αυτό μπορεί να είναι χρήσιμο σε νέα βαθμονόμηση.

5.4 Χρόνος απόκρισης

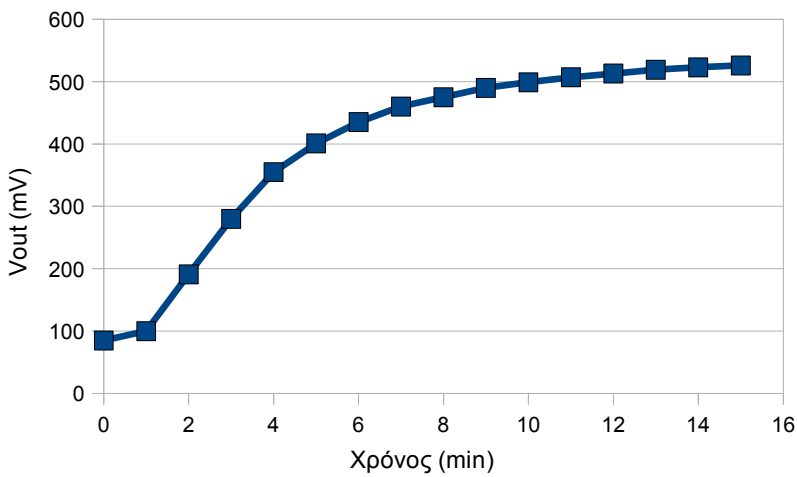
Με βάση τα διαγράμματα που ακολουθούν μπορούμε να κάνουμε μια εκτίμηση για το χρόνο απόκρισης. Η άνοδος της τάσης ακολουθεί εκθετική μορφή. Πρέπει να συνυπολογίσουμε την επίδραση της θερμοκρασίας καθώς κατά τη διάρκεια των μετρήσεων λόγω της λειτουργίας του αναδευτήρα το δείγμα θερμαινόταν. Οι μετρήσεις θεωρούμε ότι έγιναν σε δείγμα κορεσμένο με συγκέντρωση κορεσμού στην τιμή που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία από την οποία ξεκίνησαν οι μετρήσεις.



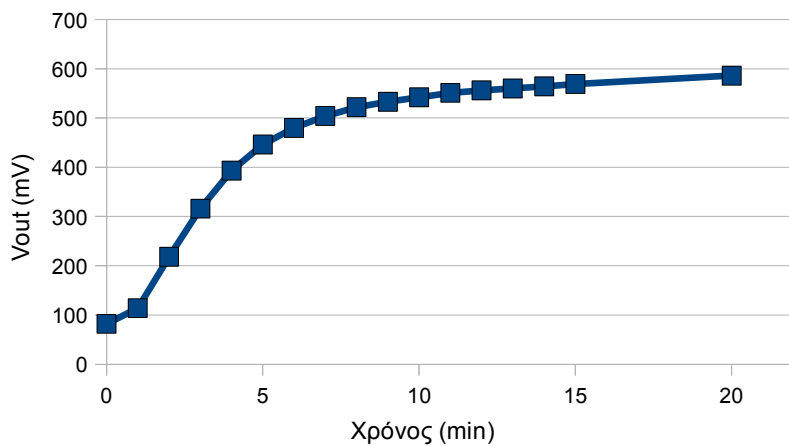
Διάγραμμα 5.2. Έξοδος - Χρόνος. Ηλεκτρολύτης 2 ημερών και χρησιμοποιημένο ηλεκτρόδιο ανόδου, που όμως η διάβρωσή του δεν ήταν εμφανής. Η θερμοκρασία σταθεροποιήθηκε καθώς επήλθε ισορροπία μεταξύ του ρυθμού εισαγωγής θερμότητας που στο δείγμα από τον αναδευτήρα και του ρυθμού που η θερμότητα χανόταν στο περιβάλλον λόγω της διαφοράς θερμοκρασίας του δείγματος από αυτό.



Διάγραμμα 5.3. Νέο ηλεκτρόδιο ανόδου, ηλεκτρολύτης 24ων ωρών.



Διάγραμμα 5.4. Ηλεκτρολύτης και ηλεκτρόδιο χωρίς αλλαγή. Διαφορά θερμοκρασίας πρώτης σε σχέση με την τελευταία μέτρηση: 1°C.



Διάγραμμα 5.5. Ηλεκτρολύτης και ηλεκτρόδιο χωρίς αλλαγή. Διαφορά θερμοκρασίας πρώτης σε σχέση με την τελευταία μέτρηση: 1°C.

Από τα παραπάνω διαγράμματα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι ο χρόνος απόκρισης είναι:

T(90%)	12min
T(95%)	15min

Αυτό προκύπτει αν πάρουμε για παράδειγμα το πρώτο διάγραμμα. Η τελική τιμή είναι 950mV. Η τιμή τάσεως εξόδου που αντιστοιχεί στο 90% είναι 855mV, και βλέπουμε ότι η έξοδος φτάνει στην τιμή

αυτή σε 12 λεπτά. Αντίστοιχα η τιμή που αντιστοιχεί στο 95% είναι 902mV και επιτυγχάνεται σε χρόνο 15 λεπτών. Αντίστοιχα αποτελέσματα προκύπτουν από τα άλλα διαγράμματα.

Για πολύ μικρές συγκεντρώσεις και αν έχει προηγηθεί μέτρηση σε δείγμα με μεγάλη συγκέντρωση, μπορεί να χρειάζεται μεγαλύτερος χρόνος από τους παραπάνω για να φτάσουμε στο 90% και 95% της τελικής τιμής που μπορεί να φτάσει και το διπλάσιο χρόνο.

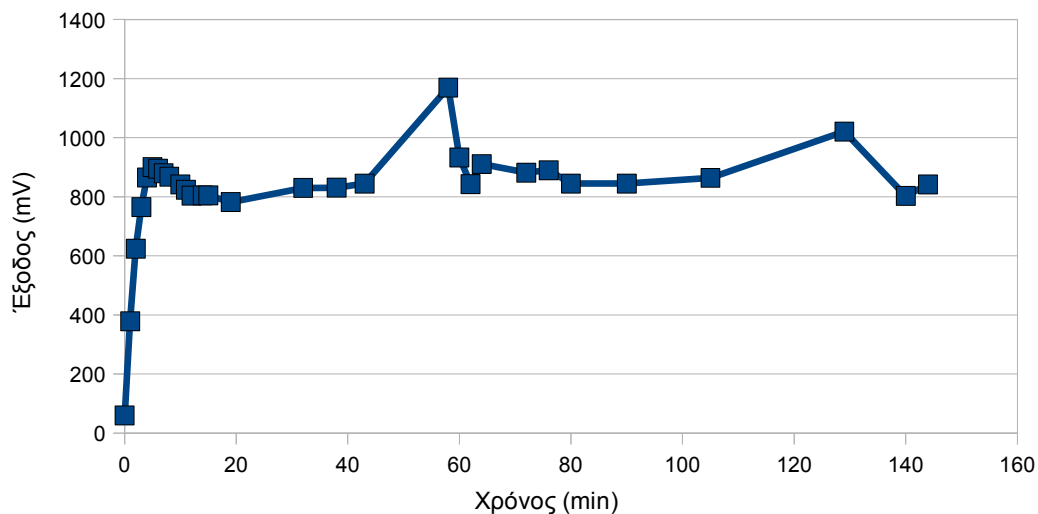
5.5 Σταθερότητα

5.5.1 Επίδραση του χρόνου συνεχούς λειτουργίας

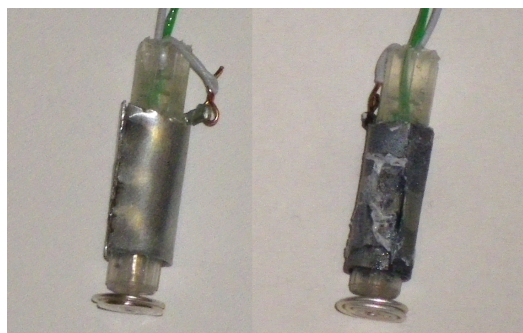
Ο χρόνος λειτουργίας επηρεάζει πολύ περισσότερο τον ηλεκτρολύτη και τα σφάλματα που προκύπτουν από τα προϊόντα των αντιδράσεων που διαλύονται μέσα σε αυτόν, παρά τη γήρανση των ηλεκτροδίων και πιο συγκεκριμένα της ανόδου. Μπορούμε να αντικαταστήσουμε αρκετές φορές τον ηλεκτρολύτη και απλώς να καθαρίσουμε την άνοδο, πριν την αντικαταστήσουμε.

Από τις μετρήσεις που έγιναν παρατηρήθηκε ότι **μετά από διάστημα 3ων ή 4ων ημερών** άρχισαν να παρουσιάζονται μεγάλες αναπηδήσεις της τάσης εξόδου, περίπου στο 4% της απόκρισης. Αυτό είναι δείγμα ότι χρειάζεται αλλαγή του ηλεκτρολύτη. Οι αναπηδήσεις οφείλονται στην μη ομοιόμορφη οξείδωση της ανόδου και στην μεγάλη ποσότητα των προϊόντων της αντίδρασης, παράγοντες που αλλάζουν τυχαία την κατανομή του οξυγόνου στον ηλεκτρολύτη και εμποδίζουν την κίνησή του.

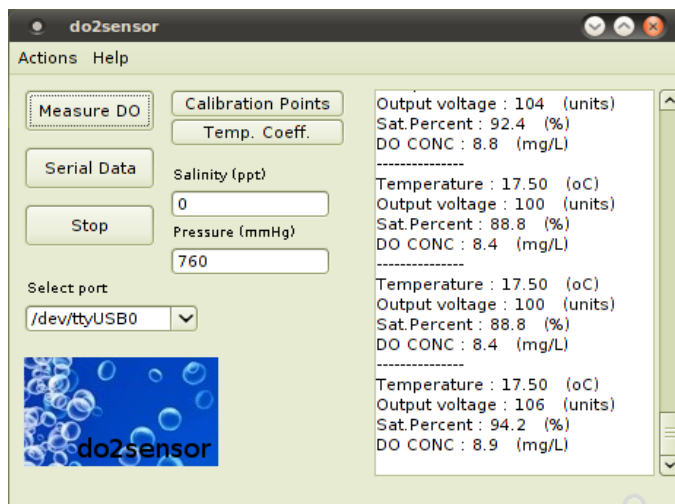
Μετά από 5 ημέρες συνεχούς λειτουργίας η έξοδος παρουσίαζε μεγάλες αναπηδήσεις και το διάγραμμα τάσεως εξόδου - χρόνος δεν είχε συγκεκριμένη μορφή, δηλαδή εκθετική μορφή όπως θα περιμέναμε. Αυτό φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 5.6. Τάση εξόδου - χρόνος. Απόκριση μετά από 5 ημέρες συνεχούς λειτουργίας.



Εικόνα 5.1. Σύγκριση νέου ηλεκτροδίου και ηλεκτροδίου 6 ημερών συνεχούς λειτουργίας, το οποίο χρήζει αντικατάστασης.



Εικόνα 5.2. Στιγμιότυπο κατά τη λειτουργία του προγράμματος όπου φαίνονται οι αναπηδήσεις που δείχνουν ότι χρειάζεται αλλαγή ηλεκτρολύτη.

Για την καλύτερη απόδοση προτείνεται βαθμονόμηση πριν από μια σειρά μετρήσεων.

5.5.2 Μετρήσεις στο ίδιο δείγμα

Το δείγμα που είχαμε στη διάθεσή μας ήταν κορεσμένο με ατμοσφαιρικό αέρα. Αυτό επιτεύχθηκε με χρήση ειδικής συσκευής παροχής φυσαλίδων αέρα και ταυτόχρονη χρήση αναδευτήρα. Οι μετρήσεις έγιναν με διαφορά 15 λεπτών μεταξύ τους και φυσικά για κάθε μέτρηση περιμέναμε χρόνο 15 λεπτών μέχρι ο αισθητήρας να φτάσει στο 95% της τελικής τιμής. Πήραμε τις παρακάτω μετρήσεις:

Vout (mV)	T (°C)
440	21,94
450	21,56
446	21,51
456	21,81
464	21,91

Οι τιμές αυτές διαφέρουν ελάχιστα, και τη μεγαλύτερη διαφορά παρουσιάζει η πρώτη και η τελευταία μέτρηση, σε δείγμα ίδιας θερμοκρασίας, που είναι της τάξης του 5%. Παρατηρούμε ότι ο αισθητήρας ανταποκρίνεται πολύ σταθερά. Η μέση απόκλιση από τη μέση τιμή, δηλαδή 450 μονάδες, των παραπάνω μετρήσεων είναι 1,6%.

5.5.3 Απόκλιση από τη βαθμονομημένη κλίμακα συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας

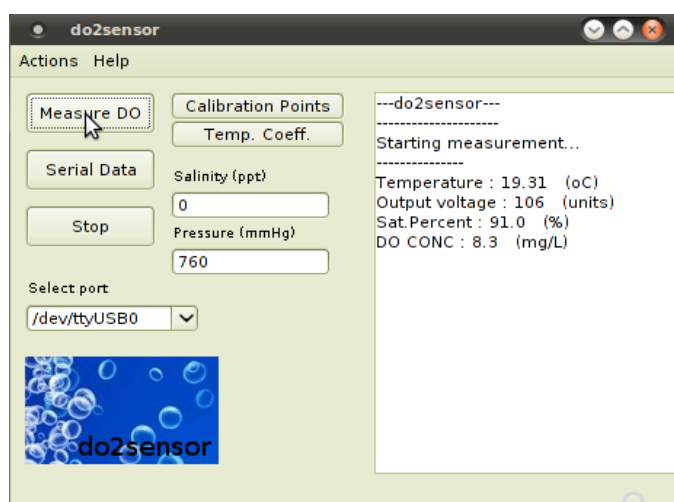
Αφού έγινε βαθμονόμηση σε κορεσμένο δείγμα, (118units-19,87°C-9,20mg/L) μετά από πάροδο 24ωρων ωρών, έγιναν μετρήσεις σε νέο κορεσμένο δείγμα. Θα αναμέναμε ο αισθητήρας να δείξει αποτέλεσμα “συγκέντρωση 100% του κορεσμού”, αλλά αυτό δεν συνέβη. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων πάρθηκαν μετά από 15 λεπτά από την έναρξη της κάθε μέτρησης, οπότε η έξοδος του αισθητήρα έχει σταθεροποιηθεί. Ακόμα, ανάμεσα στις μετρήσεις, ο αισθητήρας τοποθετήθηκε σε δοχείο με επίπεδη επιφάνεια ώστε να καλυφθεί η μεμβράνη, όχι εντελώς βέβαια, με σκοπό να προσεγγιστεί η μηδενική συγκέντρωση. Το ποσοστό του οξυγόνου που μετρήθηκε με αυτό τον τρόπο δεν είναι κοντά στο μηδέν, όπως θα συνέβαινε αν τοποθετούσαμε τον αισθητήρα σε διάλυμα θειώδους νατρίου, αλλά στο 15 - 25%. Αυτό φυσικά δεν

επηρεάζει τις μετρήσεις στο κορεσμένο δείγμα.
Οι μετρήσεις φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Έξοδος (units)	Θερμοκρασία (°C)	Ποσοστό κορεσμού (%)
106	19,31	91,0
108	19,81	91,8
109	20,19	92,0

Οι μετρήσεις παρουσιάζουν εξαιρετική σταθερότητα και απόκλιση της τάξης του 1%. Το πείραμα επαναλήφθηκε 24 ώρες μετά τις παραπάνω μετρήσεις:

Έξοδος (units)	Θερμοκρασία (°C)	Ποσοστό κορεσμού (%)
116	21,62	95,3
112	21,81	91,6
114	21,81	93,3



Εικόνα 5.3. Στιγμιότυπο προγράμματος κατά τη διαδικασία της μέτρησης.

5.6 Το παραμένον ρεύμα

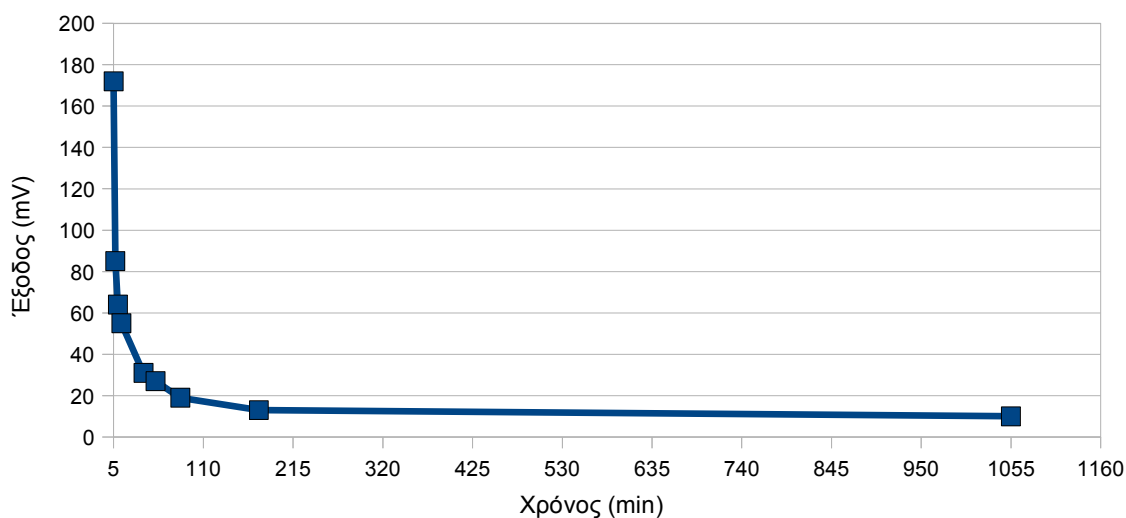
Για τη μέτρηση του παραμένοντος ρεύματος τα ηλεκτρόδια τοποθετήθηκαν σε πλαίσιο με μεμβράνη η οποία είχε καλυφθεί με εποξική ρητίνη, οπότε είναι αδιαπέρατη από αέρια. Μετά από διάστημα μιας ημέρας θεωρούμε ότι έχει καταναλωθεί όλο το οξυγόνο που υπάρχει στο ηλεκτρολύτη και αφού δεν μπορεί να ανανεωθεί, η συγκέντρωση στον ηλεκτρολύτη γίνεται μηδενική. Θεωρούμε ότι το αποτέλεσμα είναι το ίδιο αν τοποθετηθεί ο αισθητήρας με μεμβράνη Teflon σε κορεσμένο διάλυμα θειώδους νατρίου, του οποίου η συγκέντρωση σε οξυγόνο είναι μηδενική, όπως έχει εξηγηθεί.

Μας ενδιαφέρει ο λόγος των τιμών τάσης εξόδου με μηδενική συγκέντρωση προς την έξοδο για συγκέντρωση κορεσμού σε ίδια θερμοκρασία. Άρα η κλίμακα όπως προκύπτει από τις διάφορες τιμές της μεταβλητής αντίστασης του σταδίου μετατροπής του ρεύματος σε τάση, δεν επηρεάζει τον λόγο των τάσεων. Έτσι για θερμοκρασία 19°C, και με βαθμονόμηση για 100% στα 118units, έχουμε τις εξής τιμές:

Έξοδος για μηδενική συγκέντρωση / Παραμένον ρεύμα, $V_{(res)}$	7 units
Έξοδος για συγκέντρωση κορεσμού, $V_{(100\%)}$	118 units
Λόγος $V_{(res)} / V_{(100\%)}$	6%

Άρα, λοιπόν, ο αισθητήρας θα δώσει για μηδενική συγκέντρωση την τιμή που θα αντιστοιχούσε ιδανικά στην τιμή συγκέντρωσης 6% της συγκέντρωσης κορεσμού.

Ο χρόνος που χρειάζεται για να φτάσει η έξοδος στην τιμή του παραμένουτος ρεύματος, φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα. Ξεκινάμε τις μετρήσεις περίπου 5 λεπτά μετά την σύνδεση της διάταξης στο κύκλωμα, οπότε και αρχίζει η αντίδραση. Στα πρώτα λεπτά ο τελεστικός ενισχυτής βρίσκεται στον κόρο.



Διάγραμμα 5.7. Τάση εξόδου - χρόνος για την εύρεση του παραμένουτος ρεύματος.

Παρατηρούμε ότι χρειάζονται περίπου τρεις ώρες μέχρι η έξοδος να φτάσει σε ικανοποιητικά χαμηλή τάση ώστε να θεωρήσουμε ότι η τιμή της είναι η τιμή που αντιστοιχεί στο παραμένον ρεύμα. Όμως, για πρακτικές εφαρμογές χρειάζεται πάροδος 8 ωρών μέχρι να φτάσουμε στην τιμή του παραμένουτος ρεύματος.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στο παραμένον ρεύμα είναι ανάλογη, θεωρούμε, με την επίδραση της θερμοκρασίας στη διαπερατότητα στη μεμβράνη. Δηλαδή, 4%, περίπου, για μεταβολή 1°C, σε όλο το εύρος θερμοκρασιών στο οποίο λειτουργεί ο αισθητήρας. Πράγματι, θερμάνθηκε το πλαίσιο με την αδιαπέρατη μεμβράνη (με την εποξική ρητίνη), αφού είχε παρέλθει αρκετό χρονικό διάστημα, από τους 18°C στους 28°C. Ο λόγος

$$V_{(res),18} / V_{(res),28} = 2,1,$$

αντί 1,5 όπως θα έπρεπε αν ίσχυε η υπόθεσή μας. Όμως για αυτή την περιοχή τιμών που αντιστοιχούν στο 6% της συγκέντρωσης κορεσμού το σφάλμα που εισάγεται είναι αμελητέο.

Ο αισθητήρας αντί του διαλύματος θειώδους νατρίου, πριν από σειρά μετρήσεων, μπορεί να τοποθετηθεί σε δοχείο με νερό, με τη μεμβράνη να εφάπτεται στο κάτω μέρος το οποίο πρέπει να είναι επίπεδο, ώστε να εμποδίζεται κατά κάποιον τρόπο η είσοδος οξυγόνου μέσα στην κυψέλη. Μια μέτρηση σε τέτοιες συνθήκες δίνει αποτέλεσμα 15 - 25% και δεν επηρεάζει κατοπινές μετρήσεις.

Έχει αναφερθεί ότι για συγκεντρώσεις μικρότερες του 10% είναι εμφανές το πρόβλημα της παρεμβολής από το διοξείδιο του άνθρακα. Οπότε, ενδεχομένως ο παράγοντας αυτός να συνεισφέρει, παράλληλα με άλλες αιτίες όπως οι αντιδράσεις με τυχόν προσμείξεις ή ξένες ουσίες στα ηλεκτρόδια ή τον ηλεκτρολύτη, ή οι αντιδράσεις με τα προϊόντα της βασικής αντίδρασης.

5.7 Ένα παράδειγμα βαθμονόμησης

Έχουμε δείγμα σε θερμοκρασία 19°C, κορεσμένο με ατμοσφαιρικό αέρα και επιθυμούμε να βαθμονομήσουμε τον αισθητήρα με βάση αυτό το δείγμα. Έστω ότι θέλουμε να χρησιμοποιήσουμε τον αισθητήρα σε εύρος με μέγιστη θερμοκρασία 23°C. Η διαφορά των δύο θερμοκρασιών είναι 4°C δηλαδή αναμένουμε να λάβουμε έξοδο περίπου

$4^{\circ}\text{C} \times \{2\% / ^{\circ}\text{C}\}$, δηλαδή περίπου 8% μεγαλύτερη έξοδο από την μετρούμενη,

όπου $\{2\% / ^{\circ}\text{C}\}$ θεωρούμε ότι είναι η διαφορά στην έξοδο για κορεσμένο δείγμα όπως αυτή προκύπτει ως συνδυασμός των εξής παραγόντων: (α) την αύξηση της διαπερατότητας της μεμβράνης και (β) τη μείωση της διαλυτότητας δηλαδή του σημείου κορεσμού. Για να βρισκόμαστε σε τιμή όσο το δυνατόν μεγαλύτερη, έτσι ώστε να εκμεταλλευτούμε περισσότερο την περιορισμένη διακριτική ικανότητα του συστήματος του μικροελεγκτή, επιλέγουμε την τιμή:

μετρούμενη τιμή $\times 108\%$ να είναι στην περιοχή του 1 ως 1,2V (εκτός αν θέλουμε να μετρήσουμε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 100% που εμφανίζονται σε ειδικές μεταβατικές περιπτώσεις), ή
μετρούμενη τιμή = $1,2\text{V} / 1,08 \approx 1,1\text{V}$

Αν θέλουμε να χρησιμοποιήσουμε την επιλογή “Serial Data” του προγράμματος σε java πρέπει υπενθυμίζουμε ότι το εύρος που μετράται είναι 0 ως 1,875V σε σχέση με την εικονική γη (παραλείπουμε το αρνητικό πρόσημο, γιατί κατά την επεξεργασία στο μικροελεγκτή το αρνητικό σήμα λαμβάνεται ως θετικό, όπως παρουσιάζεται στο αντίστοιχο κεφάλαιο) και αντιστοιχίζεται στο εύρος από 0 ως 255 μονάδες (units). Οπότε η ζητούμενη τιμή στην οποία πρέπει να φτάσει η έξοδος είναι:

$$1,1\text{V} / 1,875\text{V} = X (\text{units}) / 256 \quad \text{ή} \quad X = 136 \text{ units}$$

Για την επίτευξη της τιμής αυτής, ρυθμίζεται η τιμή της μεταβλητής αντίστασης του σταδίου της μετατροπής του ρεύματος σε τάση, Rconv. Η τελική τιμή δεν χρειάζεται να είναι ακριβώς αυτή που πρέπει, αλλά να είναι αρκετά κοντά. Έστω ότι ρυθμίζουμε στα

$$X = 140 \text{ units}$$

την έξοδο για το δείγμα μας. Διορθώνουμε την τιμή αυτή ως προς την επίδραση της θερμοκρασίας στη διαπερατότητα της μεμβράνης, πολλαπλασιάζοντας με την παράσταση $\{exp(+A_2/T)\}$, οπότε για την τιμή του συντελεστή της μεμβράνης, $A_2 = 3378$, που έχουμε υπολογίσει έχουμε το σημείο:

$$C_{meas-19} = 140 \times exp(3378/(273+19)) = 14799968$$

Στη θερμοκρασία των 19°C η τιμή της συγκέντρωσης κορεσμού είναι:

$$C_{sat-19} = 9,25 \text{ mg/L}$$

Οπότε στο αρχείο points.dat, μετά το σημείο (0,0), τοποθετούμε το σημείο

$$(C_{meas-19}, C_{sat-19} * 100), \quad \text{δηλαδή:} \quad (14799968, 925),$$

με τη διαδικασία που έχει εξηγηθεί, δηλαδή γράφοντας τις δύο τιμές σε δύο ξεχωριστές γραμμές, τη μια κάτω από την άλλη. Για μεγαλύτερη ακρίβεια στις χαμηλές συγκεντρώσεις τοποθετούμε το σημείο

$$(730000,1)$$

που αντιστοιχεί στο παραμένον ρεύμα.

6. Σφάλματα

Κατά την εκτέλεση σειράς μετρήσεων ενός φυσικού μεγέθους οι τιμές που προκύπτουν διαφέρουν. Οι διαφορές των τιμών αυτών από μια ορισμένη τιμή καλούνται σφάλματα [18]. Τα σφάλματα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- Συστηματικά σφάλματα: Το αίτιο είναι γνωστό, η τιμή όχι, υπακούν σε φυσικούς νόμους. (οργάνων, πειραματικά κλπ)
- Τυχαία σφάλματα: Το αίτιο είναι άγνωστο όπως και η τιμή. Δεν υπακούν σε φυσικούς νόμους και μελετώνται από τη θεωρία σφαλμάτων και τη στατιστική.

Αν κατά μια μέτρηση ενός μεγέθους, η μετρηθείσα τιμή είναι χ , ενώ η αληθής ή η πιθανότερη ή γενικά κάποια τιμή αναφοράς είναι χ' , τότε προκύπτει ένα σφάλμα που καλείται **απόλυτο σφάλμα** και είναι:

$$\Delta\chi = \chi - \chi' \quad (6.1)$$

Αντίστοιχα ορίζεται το **σχετικό σφάλμα** ως:

$$\sigma = \Delta\chi / \chi \quad (6.2)$$

Όσο αφορά στα συστηματικά σφάλματα, αν θεωρήσουμε ότι μέγεθος που μετράμε είναι μια συνάρτηση, λόγω κάποιων φυσικών νόμων, των μετρούμενων μεγεθών χ_1, \dots, χ_n , δηλαδή

$$\psi = \psi(\chi_1, \dots, \chi_n) \quad (6.3)$$

ορίζουμε το **έμμεσο συστηματικό σφάλμα**

$$\Delta\psi = \psi - \psi_1 \quad (6.4)$$

και το **έμμεσο συστηματικό σχετικό σφάλμα**

$$\sigma_\psi = \Delta\psi / \psi \quad (6.5)$$

όπου ψ και ψ_1 οι τιμές που προκύπτουν από τη συνάρτηση για τις πραγματικές τιμές $\chi_1 + \Delta\chi_1, \dots, \chi_n + \Delta\chi_n$ και τις μετρηθείσες χ_1, \dots, χ_n . Ισχύει ότι:

$$\psi = \psi_1 + \partial\psi/\partial\chi_1 \cdot \Delta\chi_1 + \dots + \partial\psi/\partial\chi_n \cdot \Delta\chi_n \quad (6.6)$$

έτσι προκύπτει από την (6.4):

$$\Delta\psi = \partial\psi/\partial\chi_1 \cdot \Delta\chi_1 + \dots + \partial\psi/\partial\chi_n \cdot \Delta\chi_n \quad (6.7)$$

Ορίζοντας $|X|$ τη μέγιστη τιμή του X έχουμε το **μέγιστο έμμεσο απόλυτο σφάλμα**:

$$|\Delta\psi_m| = \left| \partial\psi/\partial\chi_1 \cdot \Delta\chi_{1m} \right| + \dots + \left| \partial\psi/\partial\chi_n \cdot \Delta\chi_{nm} \right| \quad (6.8)$$

Όσο αφορά στα τυχαία σφάλματα, τα οποία θεωρούμε ότι ακολουθούν κανονική κατανομή, ορίζουμε τη μέση τιμή:

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_1 + \dots + \chi_n}{n} \quad (6.9)$$

6.1 Τυχαία σφάλματα

Θα θεωρήσουμε ως τυχαία σφάλματα τα εξής:

- Τις ταλαντώσεις στην έξοδο του αισθητήρα που προκαλούνται από τις τυχαίες μετακινήσεις των μορίων του οξυγόνου στο δείγμα και μέσα στον ηλεκτρολύτη
- Τις διαφορές στις μετρούμενες τιμές που προκύπτουν μετά από αλλαγή της θέσης του αισθητήρα, της μετακίνησής του.

Πρέπει να σημειωθεί ότι αλλαγή στις τιμές που προκύπτουν μετά από αλλαγή ηλεκτρολύτη ή ηλεκτροδίων δεν θεωρείται τυχαίο σφάλμα, αφού μετά από αυτά ακολουθεί νέα βαθμονόμηση. Θεωρούμε ότι το σφάλμα που εισάγεται από αυτές τις δύο παραμέτρους δεν είναι μεγαλύτερο του **5%**. Αυτό έχει προκύψει από τη μελέτη της απόκρισης σε κορεσμένο δείγμα σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, και τις τιμές που παρουσιάστηκαν για την περίπτωση αυτή στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Όταν η διάταξη χρησιμοποιείται σε μολυσμένο περιβάλλον, όπου έχουμε παρουσία ουσιών όπως H_2S , SO_2 και άλλες, μπορεί η επιφάνεια των ηλεκτροδίων να διαβρωθεί και έχουμε ένα επιπλέον σφάλμα, το οποίο δεν μπορεί να προβλεφθεί. Επίσης, πρέπει η μεμβράνη να είναι καθαρή, η ροή να είναι αρκετά μεγάλη και γενικά να γίνει σωστή χρήση για να έχουμε το ελάχιστο δυνατό σφάλμα αυτού του τύπου.

6.2 Συστηματικά σφάλματα

6.2.1 Σφάλματα που οφείλονται στον μικροελεγκτή

Ο μικροελεγκτής έχει δυνατότητα να εξάγει τιμές στη θύρα USB σε εύρος (0,255), όπως έχει εξηγηθεί. Για τις ανάγκες της εφαρμογής απαιτήθηκε αντιστοίχιση εύρους (0, 383) στο εύρος (0,255). Με την επιλογή αυτή χάνουμε από τη διακριτική ικανότητα του μικροελεγκτή $(384-256) / 256 = 0,5$ στάθμες κβάντωσης. Άρα το σφάλμα που εισέρχεται στο αποτέλεσμα είναι λόγω της αντιστοίχισης στο εύρος (0,255) είναι:

$$0,5 \cdot 256 = 1/128 \text{ ή } 0,78\%.$$

Στο σφάλμα αυτό προστίθεται το σφάλμα που προκύπτει από την ίδια την διακριτική ικανότητα του εύρους (0,255) το οποίο είναι

$$1/256 \text{ ή } 0,39\%.$$

Το συνολικό σφάλμα που οφείλεται στη λειτουργία του μικροελεγκτή είναι:

$$1,17\%.$$

6.2.2 Σφάλματα που οφείλονται στις θερμοκρασιακές καμπύλες βαθμονόμησης

Ο αισθητήρας θερμοκρασίας που χρησιμοποιήθηκε έχει ακρίβεια $\pm 0,5^\circ C$. Είδαμε ότι ένας βαθμός Κελσίου αλλάζει την έξοδο κατά 4%. Άρα συμπεραίνουμε ότι το σφάλμα που εισάγεται από την περιορισμένη ακρίβεια του αισθητήρα θερμοκρασίας είναι περίπου **2%**.

Η θερμοκρασία έχει επίδραση στην έξοδο του αισθητήρα, και πιο συγκεκριμένα μικρότερη

θερμοκρασία δίνει μικρότερη τάση εξόδου. Οπότε το εύρος που έχουμε στη διάθεσή μας για μικρότερη θερμοκρασία μειώνεται καθώς μειώνεται και το εύρος τιμών που παίρνει η έξοδος και που αντιστοιχεί στο εύρος συγκέντρωσης 0 ως 100% του κορεσμού.

Για την μέγιστη θερμοκρασία των 30°C, ή όποια άλλη τιμή θεωρήσουμε ως την μέγιστη, επιλέγουμε το εύρος να είναι από **0 ως περίπου 1V**, αυτό το εύρος όμως μειώνεται σημαντικά με τη θερμοκρασία. Όριο για την χαμηλότερη θερμοκρασία δεν υπάρχει. Όσο όμως χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο μειώνεται και η διακριτική ικανότητα του αισθητήρα και τόσο αυξάνεται το σφάλμα που εισάγεται στο σύστημα.

Βέβαια αν θέλουμε να χρησιμοποιήσουμε τον αισθητήρα σε χαμηλές θερμοκρασίες ρυθμίζουμε το τρίμερ, αυξάνοντας την τιμή του, ώστε να αντιστοιχίσουμε το εύρος 0 ως περίπου 1V τάσεως εξόδου, στο 0 ως 100% του κορεσμού. Δηλαδή εφόσον θεωρούμε το σημείο μηδέν πολύ μικρό, ρυθμίζουμε την αντίσταση έτσι ώστε η έξοδος του αισθητήρα να είναι περίπου 1V για κορεσμένο δείγμα.

Όπως προκύπτει από τη μέτρηση του συντελεστή της μεμβράνης, A_2 , ότι η απόκριση μεταβάλλεται 4% περίπου για κάθε βαθμό Κελσίου, οπότε μπορούμε να υποθέσουμε ότι το διαθέσιμο εύρος τιμών μειώνεται επίσης 4%. Αυτό όμως δεν είναι ακριβές διότι η διαλυτότητα του οξυγόνου αυξάνεται καθώς μειώνεται η θερμοκρασία. Η αύξηση της διαλυτότητας ανά βαθμό Κελσίου είναι όπως υπολογίζεται από τα διαθέσιμα διαγράμματα, κυμαίνεται στο εύρος που μας ενδιαφέρει από 1,7% ως 2,4%.

Συνυπολογίζοντας τους δύο αυτούς παράγοντες και λαμβάνοντας υπόψη την περίπτωση το εύρος παρουσιάζει τη μεγαλύτερη μεταβολή, θεωρούμε ότι το εύρος μειώνεται περίπου 2,3% για αύξηση της θερμοκρασίας κατά ένα βαθμό Κελσίου. Το σφάλμα που εισάγεται από τους παράγοντες αυτούς είναι συνάρτηση της διαφοράς θερμοκρασίας από την θερμοκρασία αναφοράς για την οποία έχουμε επιλέξει το εύρος 0 ως 1V κατά τη βαθμονόμηση.

Αν θεωρήσουμε ότι η μέγιστη διαφορά από τη θερμοκρασία αναφοράς, στην οποία έχει πραγματοποιηθεί η βαθμονόμηση, δεν ξεπερνά τους 10°C, τότε η μείωση του εύρους τιμών τάσης είναι 20%. Αυτό υπολογίζεται από τη σχέση: $([100-2,3]\%)^{10} = 80\%$. Η αύξηση του εύρους και κατ' επέκταση του εύρους δεν αυξάνουν την ακρίβεια καθώς αυτή έχει περιοριστεί από την ακρίβεια του εύρους στο οποίο γίνεται η βαθμονόμηση. Οπότε, στη χειρότερη περίπτωση όπου έχουμε θερμοκρασία δείγματος 10 βαθμούς χαμηλότερα από τη θερμοκρασία αναφοράς, ο περιορισμός του εύρους επιφέρει σφάλμα περίπου 20% επί του συνόλου των σταθμών κβάντωσης. Δηλαδή, αν έχει γίνει βαθμονόμηση περίπου στις 120 μονάδες (units), έχουμε σφάλμα **το πολύ 1%**, όπως προκύπτει από τον περιορισμό του εύρους στο (0,100 units).

Όσο αφορά στους υπολογισμούς του προγράμματος επεξεργασίας και της ακρίβειάς τους, θεωρούμε ότι δεν εισάγεται σφάλμα από αυτό. Οι αριθμοί και οι χρησιμοποιούμενες συναρτήσεις έχουν σφάλματα πολύ μικρής τάξης και άρα αμελητέα.

Συνολικά, λοιπόν, από τις καμπύλες βαθμονόμησης και τη λειτουργία του αισθητήρα σε διαφορετικές θερμοκρασίες, έχουμε εισαγωγή σφάλματος **3%**.

6.3 Συνυπολογίζοντας τα σφάλματα

Το συνολικό σφάλμα που εισάγεται στις μετρήσεις είναι συνδυασμός των τυχαιών και συστηματικών σφαλμάτων. Προκύπτει ότι είναι, για την συγκέντρωση του οξυγόνου και το ποσοστό του κορεσμού, το άθροισμα των σφαλμάτων που οφείλονται στη λειτουργία του μικροελεγκτή, στην περιορισμένη ακρίβεια στις μετρήσεις θερμοκρασίας, στις καμπύλες και των τυχαιών σφαλμάτων, δηλαδή:

$$1,17 + 3 + 5 \approx 9\%.$$

Η πραγματική τιμή του σφάλματος είναι λίγο μικρότερη. Εξαρτάται κυρίως από τα τυχαία σφάλματα οπότε κατ' επέκταση από το χειρισμό.

7. Προτάσεις για βελτίωση

7.1 Βελτίωση σχεδιασμού της διάταξης

Η διάταξη κατασκευάστηκε με απλά υλικά και με εύκολο τρόπο. Δεν είχαμε στη διάθεσή μας μηχανολογικό εξοπλισμό, οπότε αυτό αναπόφευκτα οδήγησε στο να κάνουμε “εκπτώσεις” σε σχεδιαστικά ζητήματα που αφορούν στην ακρίβεια, την ταχύτητα, την ευαισθησία και την αξιοπιστία του αισθητήρα.

Το δοχείο του ηλεκτρολύτη δεν κλείνει αεροστεγώς, οπότε από την πάνω πλευρά που έρχεται σε μικρή επαφή με τον αέρα, διαλύεται αέρας σύμφωνα με το νόμο του Henry. Αυτό επηρεάζει φυσικά την κατανομή του οξυγόνου μέσα στον ηλεκτρολύτη, γιατί αν στο δείγμα δεν έχουμε καθόλου οξυγόνο, πάντα θα υπάρχει μικρή ποσότητα στον ηλεκτρολύτη που θα ανανεώνεται από τον αέρα. Ο ρυθμός ανανέωσης του οξυγόνου στην κάθοδο από την πλευρά της μεμβράνης να είναι υποθέτουμε από τη μελέτη της συμπεριφοράς της διάταξης είναι αρκετά μεγαλύτερος από αυτόν που προκαλείται από την επαφή με τον αέρα, άρα το σφάλμα που εισάγεται από αυτό το φαινόμενο είναι αμελητέο. Αν φυσικά άλλοι παράγοντες που περιορίζουν την ακρίβεια βελτιωθούν το σφάλμα θα γίνει περισσότερο εμφανές. Το φαινόμενο μπορεί να εξαιρεθεί αν το δοχείο του ηλεκτρολύτη κλείνει στεγανά, ή αν το δοχείο του ηλεκτρολύτη είναι μακριά από την κάθοδο και συνδέεται με το στρώμα ηλεκτρολύτη με λεπτό αγωγό μεγάλου μήκους, οπότε προσεγγιστικά ό,τι συμβαίνει στο δοχείο δεν επηρεάζει την κατανομή του οξυγόνου στην κάθοδο.

Όσο αφορά στην απόσταση της καθόδου από την μεμβράνη, αυτή δεν είναι συγκεκριμένη. εξαρτάται κάθε φορά από την κλίση της κεφαλής ως προς τον, κάθετο στην επιφάνεια της μεμβράνης, άξονα. Μετά από αλλαγή του ηλεκτρολύτη, ή από καθαρισμό των ηλεκτροδίων, αυτή μεταβάλλεται. Για κάθε μέτρηση, που έχουμε σταθεροποιήσει την κεφαλή στο πλαίσιο, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η απόσταση είναι σταθερή. Χρειάζεται βαθμονόμηση μετά από αλλαγή της θέσης για να συμπεριλάβουμε τις επιδράσεις της αλλαγής της απόστασης καθόδου και μεμβράνης. Το πρόβλημα λύνεται αν χρησιμοποιηθεί ένα πλαίσιο σε συνδυασμό με ένα εξάρτημα που να εφαρμόζεται στην κεφαλή του αισθητήρα και τα δύο αυτά να εφαρμόζουν με κάποιο τρόπο και να διατηρούνται σε σταθερά μεταξύ τους.

Το γεγονός ότι το κύκλωμα είναι μακριά από τα ηλεκτρόδια, ειδικά από το ηλεκτρόδιο της καθόδου, το οποίο δίνει και την απόκριση, δημιουργεί προβλήματα τόσο επειδή το σύστημα είναι ευαίσθητο σε ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές, όσο επειδή εισάγονται απώλειες στη διαδρομή μέχρι το κύκλωμα. Το πρόβλημα θα μπορούσε να λυθεί τοποθετώντας το κύκλωμα πολύ κοντά στον πίνακα, μέσα στην κεφαλή του αισθητήρα. Αυτό δεν είναι δυνατό στην περίπτωση μας, γιατί τα στοιχεία που χρησιμοποιήσαμε είναι μεγάλων διαστάσεων και η πλακέτα του κυκλώματος δεν κατασκευάστηκε με εξειδικευμένα μέσα.

Η μεμβράνη που χρησιμοποιήσαμε δεν προοριζόταν φυσικά για τη χρήση που κάναμε. Είναι μεγάλου πάχους, κάτι που αυξάνει και την αντίσταση μεταφοράς μάζας, την διαλυτότητα του οξυγόνου μέσα στη μεμβράνη και τελικά αυξάνει το χρόνο απόκρισης και την ευαισθησία του αισθητήρα. Η εφαρμογή της στο πλαίσιο δεν είναι πολύ καλή και η επιφάνειά της δεν είναι εντελώς επίπεδη. Η αντικατάσταση της μεμβράνης θα απαιτήσει νέα βαθμονόμηση, γιατί δεν είναι προβλέψιμο το τελικό σχήμα της και άρα οι ιδιότητές της όσο αφορά τη διάχυση μέσα από αυτήν.

7.2 Βελτίωση του προγράμματος

Όπως έχει εξηγηθεί το πρόγραμμα χρησιμοποιεί καμπύλες βαθμονόμησης και παρουσιάζει στο χρήστη τα αποτελέσματα την μετατροπής των δεδομένων που δέχεται από το μικροελεγκτή σε ποσοστό του κορεσμού. Το πρόγραμμα θα μπορούσε να περιλαμβάνει και άλλες δυνατότητες:

- Να έχει αποδοτικότερο προγραμματισμό για να χρησιμοποιεί λιγότερους πόρους του συστήματος,
- να παρέχει τη δυνατότητα διασύνδεσης με άλλους αισθητήρες ή άλλα εκτελούμενα ίδια προγράμματα μέσω δικτύων και παρουσίασης συνδυαστικών αποτελεσμάτων,
- να παρέχει τη δυνατότητα εξαγωγής διαγραμμάτων των μετρήσεων,
- να μπορεί να χρησιμοποιηθεί με απομακρυσμένη σύνδεση μέσω διαδικτύου

8. Παράρτημα

8.1 Κώδικας

8.1.1 Κώδικας του προγράμματος γραφικής διεπαφής

Η κλάση που εκτελεί τους υπολογισμούς είναι η “**functionC**”. Αρχικά βρίσκει σε ποια περιοχή, δηλαδή ανάμεσα σε ποια σημεία βαθμονόμησης ανήκει η τιμή που μετράται, βρίσκει την εξίσωση της γραμμικής παρεμβολής, εξαλείφει τις επιδράσεις της θερμοκρασίας όσο αφορά την επίδρασή της στη διαπερατότητα της μεμβράνης, και δίνει το ποσοστό του διαλυμένου οξυγόνου.

```
package do2sensor;

/**
 * @author Alexandros Pantazis
 */

//Calibration function

public class functionC {

    static int count = do2sensor.calib.dlength("points.dat");

    //Map vout to conc

    public static double map(int value, int[][] data, float vartemp, double a2 ){

        double conc=0;
        int x[]= new int [count];
        int y[]= new int [count];

        for (int i=0; i < count; i++){
            x[i]=data[i][0];
            y[i]=data[i][1];
        }

        int i=1;
        double slope=0;
        double b=0;

        //conc=slope*value + b

        if (value>0){

            //Find the suitable area for linear interpolation
            if (value<x[1]) {
                i=1;
            }
            else {
                do {
                    i++;
                }
            }
        }
    }
}
```

```

        }while(value>=x[i]);
    }

    //The area will be [i , i-1]

    slope= ((y[i] - y[i - 1]) * (Math.exp(a2 / (vartemp + 273)))) / (x[i] - x[i - 1]);
    b = y[i-1] - (slope*x[i-1]);
    conc = (slope*value) + b;
}
return conc;
}
}
}

```

Η διαίρεση με την παράσταση $\Delta O(mg/L)(h)$ (εξισώσεις Weiss και Colt) γίνεται απευθείας στο runnable 'toConc' που εκτυπώνει το ποσοστό και την συγκέντρωση στο textarea.

```

package do2sensor;

/**
 * @author Alexandros Pantazis
 */

import javax.swing.JTextArea;

public class toConc implements Runnable {
    private int ovalue;
    private float t;
    private JTextArea ta;

    //Constructor

    toConc( JTextArea ta, int ovalue, float tvalue) {
        this.ovalue=ovalue;
        this.ta=ta;
        this.t=tvalue;
    }

    public void run(){

        float S;
        S= (float) (Do2sensorView.salinity);
        float mmhg;
        mmhg=(float) (Do2sensorView.mmhg);
        float lndo;
        float T= t;
        float logwvp;
        float wvp;

        lndo= (float) (-173.4292+249.6339*100/(273.15+T)+143.3483*Math.log((273.15+T)/100)-
21.8492*(273.15+T)/100+S*(-0.033096+0.014259*(273.15+T)/100-0.0017*Math.pow(((273.15+T)/100),2)));
        logwvp= (float) ( 8.10765 - (1750.286 / (235 + T)));
        wvp=(float)(Math.pow(10, logwvp));
        float DOmgL = (float) (Math.exp(lndo) * 1.4276*(mmhg-wvp)/(760-wvp));

        double conc = functionC.map(ovalue, Do2sensorView.data, t, Do2sensorView.a2)/100;
        double satpercent = conc*100/(DOmgL);

        ta.append("Sat.Percent : "+(String.valueOf(satpercent)).substring(0,(String.valueOf(satpercent).indexOf(".")+2) )
+" (%) \nDO CONC : "+(String.valueOf(conc)).substring(0,(String.valueOf(conc).indexOf(".")+2)) +" (mg/L)\n");

        //scroll μέχρι το τέλος
    }
}

```

```

    ta.setCaretPosition(ta.getText().length());
}
}

```

Η κλάση “**measure**” είναι αυτή που πραγματοποιεί την εισαγωγή των δεδομένων της θύρας USB στο πρόγραμμα για επεξεργασία. Ανοίγει το stream των δεδομένων ορίζοντας τα χαρακτηριστικά της επικοινωνίας, όπως είναι ο ρυθμός δεδομένων, και ξεκινά το runnable μέσα στο οποίο υπάρχει ένα while loop που διαβάζει συνεχώς δεδομένα, όσο είναι ανοιχτή η θύρα. Οι τιμές τοποθετούνται σε strings τα οποία στη συνέχεια γίνονται parse σε integer για να μπορέσει να γίνει επεξεργασία. Η boolean μεταβλητή “valuesready” καθορίζει πότε οι τιμές είναι έτοιμες για την επεξεργασία οπότε και καλούνται οι σχετικές κλάσεις-συναρτήσεις. Με τα threads “**txtlog**” γίνεται παρουσίαση των αποτελεσμάτων στην textarea και άμεση κύλιση του κέρσορα στην τελευταία σειρά (auto scroll down). Η “**metrMouseReleased**” εκτελείται όταν πατηθεί το “Measure DO” και η λειτουργία της συνίσταται στο να παίρνει τις τιμές τις αλμυρότητας και της βαρομετρικής πίεσης από τα αντίστοιχα πεδία της διεπαφής και να καλεί στη συνέχεια την κλάση “measure”.

```

private void metrMouseReleased(java.awt.event.MouseEvent evt) {
    // Measurement
    start.log(jTextArea1, "Starting measurement...");
    boolean sorted0 = true; //if the points are sorted (default = true)
    boolean printpoints0 = false; //if we want to print them in the textarea
    salinity=Integer.parseInt(jTextField1.getText());
    mmhg=Integer.parseInt(jTextField2.getText());
    data = do2sensor.calib.dataarr("points.dat", count, sorted0, printpoints0);
    try
        {new measure().connect(selectedport);}
        catch ( Exception e )
        {}
    }

package do2sensor;

/**
 * @author Alexandros Pantazis
 */

import java.io.*;
import gnu.io.*;

public class measure {

    //Measurement
    void connect ( String portName ) throws Exception {

        //Open the selected port

        CommPortIdentifier portIdentifier = CommPortIdentifier.getPortIdentifier(portName);

        if ( portIdentifier.isCurrentlyOwned() )
            {System.out.println("Error: This port is currently in use");}

        else{
            CommPort commPort = portIdentifier.open(this.getClass().getName(),2000);

            if ( commPort instanceof SerialPort ){
                SerialPort serialPort = (SerialPort) commPort;
                serialPort.setSerialPortParams(9600,SerialPort.DATABITS_8,SerialPort.STOPBITS_1,
                SerialPort.PARITY_NONE);
                InputStream in = serialPort.getInputStream();
            }
        }
    }
}

```

```

    (new Thread(new SerialReader(in))).start();
    }
    else{System.out.println("Error: Only serial ports are handled by this example."); }
    }}

public class SerialReader implements Runnable
{
    InputStream in;

    //Constructor
    public SerialReader ( InputStream in)
    {
        this.in = in;
    }
    public void run() {
        readSerial();
        throw new UnsupportedOperationException("Not supported yet.");
    }

    //Start reading from the selected port

    public void readSerial() {

        byte [] buffer = new byte[1024];
        int len = -1;

        txtlog w;
        toConc c;
        String s="";
        String temp1 = "000.000";
        String analogout = "0"; //analogout sensor value
        String vartemp = "0"; //temperature variable
        int ovalue = 0; //analogout in [int] type
        float tvalue = 25;
        boolean valuesready = false;
        //Read data
        try
        {
            while ( ( len = in.read(buffer)) > -1 )
            {
                s = new String(buffer,0,len);
                System.out.println(s);

                //wait for the data to pass
                try {
                    Thread.sleep(100);
                } catch (InterruptedException ex) {
                }
                if (valuesready){

                    //ovalue - tvalue
                    try {
                        ovalue=Integer.parseInt(analogout);
                        tvalue=Float.parseFloat(vartemp);
                    }
                    catch (Exception e){
                        valuesready=false;
                        temp1="";
                    }
                }
            }
        }
    }
}

```

```

if (valuesready){

    //Print the value of vartemp
    Thread.yield();
    try{
        w = new txtlog(Do2sensorView.jTextArea1, ("-----\n"+"Temperature : "+vartemp+" (oC)\n"));
        Thread t = new Thread(w);
        t.start();
        t.join();
        t.stop();
    }
    catch (Exception e){}

    //Print the value of analogout
    try{
        w = new txtlog(Do2sensorView.jTextArea1, "Output voltage : "+analogout+" (units)\n");
        Thread t = new Thread(w);
        t.start();
        t.join();
        t.stop();
    }
    catch (Exception e){}
    //Map to the concentration conc
    try{
        c = new toConc(Do2sensorView.jTextArea1,ovalue,tvalue);
        Thread t = new Thread(c);
        t.start();
        t.join();
        t.stop();
    }
    catch (Exception e){}
    valuesready=false;
}
temp1=temp1+s;

if (temp1.startsWith("t")){

    //find and delete the last character "\n"

    try{
        vartemp = temp1.substring(temp1.indexOf("t")+1, temp1.indexOf("t")+6);
        temp1=temp1.substring(temp1.indexOf("."));
    }
    catch (Exception ex){}

    if (temp1.contains("o")){
        try{
            temp1=temp1.substring(temp1.lastIndexOf("o"));
            analogout = temp1.substring(temp1.indexOf("o")+1, temp1.indexOf("\n")-1);
            temp1="";
            valuesready=true;
        }
        catch (Exception e){valuesready=false;}
    }
}
else if (temp1.contains("t")){
    try{
        temp1=temp1.substring(temp1.lastIndexOf("t"));
    }
    catch (Exception e){}}

```

```

    }
    }
    catch ( IOException e )
    {
    }
}

//Close port

void close ( String portName ) throws Exception {
    CommPortIdentifier portid = CommPortIdentifier.getPortIdentifier(portName);
    if (portid != null) {
        System.exit(0);
    }
}
}

```

Η κλάση “**txtlog**” χρησιμοποιείται ως thread (νήμα) για να ενημερώνει σε πραγματικό χρόνο την textarea με τα αποτελέσματα των υπολογισμών.

```

package do2sensor;

/**
 * author Alexandros Pantazis
 */
import javax.swing.JTextArea;
public class txtlog implements Runnable {
    private String s;
    private JTextArea ta;
//Constructor
    txtlog( JTextArea ta, String s) {
        this.s=s;
        this.ta=ta;
    }
    public void run(){
        ta.append(s);
        //scroll to the end
        ta.setCaretPosition(ta.getText().length());
    }
}

```

Η κλάση “**calib**” διαβάζει τα δεδομένα του αρχείου “points.dat” με τα σημεία βαθμονόμησης χρησιμοποιώντας ένα BufferedReader και τα τοποθετεί στο διδιάστατο πίνακα “dataarr[n][2]” για προσδιοριστεί η καμπύλη βαθμονόμησης. Εάν τα σημεία δεν είναι ταξινομημένα (boolean μεταβλητή “sorted”) μετά από πιθανή βαθμονόμηση μπορεί να τα ταξινομήσει και να τα τοποθετήσει εκ νέου στο αρχείο.

```

package do2sensor;

/**
 * author Alexandros Pantazis
 */

import java.io.*;

//Calibration points

public class calib {
    //Count the number of the available calibration points

    public static int dlength (String f){

```

```

int count=0;
try{
    //open the file with the points: (analogout-conc)
    BufferedReader in = new BufferedReader(new InputStreamReader
        (new FileInputStream(f),"ASCII"));
    boolean eof = false;
    count = 0;
    while(!eof){
        int input = Integer.parseInt(in.readLine(),10);
        if (input==-1){eof=true;} else {count++;}
    }

    //close the file
        in.close();
}
catch (IOException e) {
    start.log(Do2sensorView.jTextArea1, "Error -- " + e.toString());
}
return count/2;
}

public static int[][] dataarr(String f, int length0, boolean sorted, boolean printpoints) {

    //Array initialisation

    int dataarr[][] = new int[length0][2];
    for(int i=0;i <length0; i++){
        dataarr[i][0]=0;
        dataarr[i][1]=0;
    }
    try{
        //open the file with the points: (analogout-conc)
        BufferedReader in = new BufferedReader(new InputStreamReader
            (new FileInputStream(f),"ASCII"));

        //read data (even : analogout kai odd : conc)
        //put the point int the array dataarr[analogout][conc]

        for(int i=0;i<length0;i++){
            dataarr[i][0]=Integer.parseInt(in.readLine(),10);
            dataarr[i][1]=Integer.parseInt(in.readLine(),10);
        }
        //close the file
        in.close();
    }
    catch (IOException e) {
        start.log(Do2sensorView.jTextArea1,"Error -- " + e.toString());
    }
    //sort the points
    bubblesort.sort(dataarr);
    //print the points in the textarea if printpoints = true
    if (printpoints){
        start.log(Do2sensorView.jTextArea1,"Calibration points:\n"+"Vout - DO2_ %Concentration");

        for (int i=0; i < dataarr.length; i++){
            start.log(Do2sensorView.jTextArea1,"Point " + i + ": "+dataarr[i][0]+" - "+ (float) dataarr[i][1]/100);
        }
    }
    //put the point back to the file if not sorted
    if (!sorted){
        try{

```



```
        BufferedWriter out = new BufferedWriter(new OutputStreamWriter
(new FileOutputStream(f),"ASCII"));
```

```
        for (int i=0; i < length0; i++){
            out.append(Integer.toString(dataarr[i][0])+"\n");
            out.append(Integer.toString(dataarr[i][1])+"\n");
        }
        out.append(Integer.toString(-1));
```

```
        //close the file
        out.flush();
        out.close();
```

```
    }
```

```
        catch (IOException e) {
            start.log(Do2sensorView.jTextArea1,"Error -- " + e.toString());
        }
```

```
    }
```

```
    return dataarr;
```

```
    }
```

```
}
```

8.1.2 Arduino

8.1.2.1 Χαρακτηριστικά

Μικροελεγκτής	ATmega168
Τάση λειτουργίας	5V
Τάση εισόδου	7-12V
Όρια τάσης εισόδου	6-20V
Ψηφιακοί ακροδέκτες I/O	14 (6 από αυτές δίνουν PWM)
Αναλογικοί ακροδέκτες	6
Συνεχές ρεύμα ανά ακροδέκτη I/O	40mA
Συνεχές ρεύμα για τον ακροδέκτη 3,3V	50mA
Μνήμη flash	16KB (τα 2KB για τον bootloader)
SRAM	1KB
EEPROM	512B
Συχνότητα ρολογιού	16MHz

8.1.2.1.1 Τροφοδοσία

Η πλακέτα μπορεί να τροφοδοτηθεί μέσω της σύνδεσης με USB ή εξωτερικά. Η πηγή επιλέγεται αυτόματα. Η εξωτερική πηγή μπορεί να είναι είτε AD/DC αντίπατορας είτε μπαταρία. Η εξωτερική τάση μπορεί να κυμαίνεται από 6 ως 20V. Αν είναι μικρότερη από 7V, ο ακροδέκτης των 5V μπορεί να παρέχει λιγότερη τάση από την ονομαστική και έτσι να προκληθούν αστάθειες. Αν χρησιμοποιούνται περισσότερα από 12V, ο ρυθμιστής τάσης μπορεί να υπερθερμανθεί και να καταστραφεί η πλακέτα. Το ενδεικτικό είναι 7 ως 12V. Οι ακροδέκτες τροφοδοσίας είναι οι ακόλουθοι:

VIN: Η τάση εισόδου της πλακέτας όταν χρησιμοποιεί εξωτερική πηγή ενέργειας. Η τροφοδοσία τάσης γίνεται μέσω αυτού του ακροδέκτη. Αν τροφοδοτούμε με τάση από τον ακροδέκτη τροφοδοσίας (jack), έχουμε πρόσβαση σε αυτήν μέσω του ακροδέκτη VIN.

5V: Η τάση που χρησιμοποιείται από τα διάφορα μέρη της πλακέτας και τον μικροελεγκτή είναι 5V. Η τάση αυτή, την οποία δίνει αυτός ο ακροδέκτης, είναι είτε η τάση 5V που δίνει η σύνδεση με USB, είτε η ρυθμισμένη τάση που δίνουμε μέσω του VIN.

3.3V: Η τάση αυτή παράγεται από το ολοκληρωμένο FTDI. Το όριο άντλησης ρεύματος είναι 50mA.

Η πλακέτα έχει ενσωματωμένο ένα σύστημα προστασίας της θύρας του υπολογιστή από υπερεντάσεις. Αν αντλείται ρεύμα μεγαλύτερο από 500mA από την θύρα, τότε το σύστημα διακόπτει τη σύνδεση μέχρι να σταματήσει η υπερένταση.

8.1.2.1.2 Είσοδοι και έξοδοι

Κάθε ένας από τους ψηφιακούς ακροδέκτες μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως είσοδος ή ως έξοδος, χρησιμοποιώντας τις συναρτήσεις `pinMode()`, `digitalWrite()`, `digitalRead()`. Λειτουργούν στα 5V, και κάθε ακροδέκτης παρέχει ή λαμβάνει μέγιστο 40mA και έχει εσωτερική αντίσταση 20 ως 50KΩ pull-up (αποσυνδεδεμένη από προεπιλογή). Ακόμα, υπάρχει η δυνατότητα χρήσης και άλλων εξειδικευμένων συναρτήσεων:

Σειριακές: 0 (RX) και 1 (TX). Χρησιμοποιούνται για λήψη (RX) και εκπομπή (TX) TTL σειριακών δεδομένων. Οι ακροδέκτες συνδέονται στους αντίστοιχους του ολοκληρωμένου FTDI USB to TTL.

External Interrupts: 2 και 3. Σχετίζονται με τη συνάρτηση `attachInterrupt()`.

PWM: 3, 5, 6, 10, 11. Παρέχουν έξοδο Pulse Width Modulation με τη συνάρτηση `analogWrite()`.

SPI: 10 (SS), 11 (MOSI), 12 (MISO), 13 (SCK). Οι ακροδέκτες αυτοί μπορούν να υποστηρίξουν επικοινωνία SPI.

LED: 13. Υπάρχει μια εσωτερική σύνδεση του LED με τον ακροδέκτη 13, οπότε όταν αυτός έχει τιμή HIGH, το LED ανάβει.

Οι αναλογικές εισοδοί παρέχουν 10bit ανάλυσης, δηλαδή 1024 διαφορετικές τιμές. Το εύρος είναι από 0 ως 5V, αλλά μπορεί να αλλαχτεί με τον ακροδέκτη AREF και την συνάρτηση `analogReference()`.

8.1.2.1.3 Άλλοι ακροδέκτες

AREF. Η τάση αναφοράς για τις αναλογικές εισόδους. Χρησιμοποιείται με την συνάρτηση `analogReference()`.

Reset. Αν στον ακροδέκτη αυτόν εφαρμοστεί τάση LOW, επανεκκινείται ο μικροελεγκτής.

8.1.2.2 Διασύνδεση

Το Arduino Duemilanove έχει δυνατότητα επικοινωνίας με υπολογιστή, άλλες ίδιες πλακέτες, ή άλλους μικροελεγκτές. Παρέχεται η δυνατότητα σειριακής επικοινωνίας μέσω USB θύρας και τους FTDI οδηγούς (drivers). Το λογισμικό που παρέχεται μας επιτρέπει να στέλνουμε εντολές ή δεδομένα γενικά από και προς την πλακέτα και να φορτώσουμε το πρόγραμμα στον bootloader, το οποίο θα εκτελεί αυτόματα η πλακέτα.

8.1.2.2.1 Η βιβλιοθήκη επικοινωνίας

Η πλακέτα υποστηρίζει όπως είδαμε σειριακή επικοινωνία στους ακροδέκτες 0 και 1, που γίνεται και μέσω της θύρας USB. Το ολοκληρωμένο Atmega μπορεί μέσω του κατάλληλου ενσωματωμένου στην πλακέτα συστήματος να λαμβάνει δεδομένα ακόμα και όταν εκτελεί εργασίες, για όσο υπάρχει χώρος στην σειριακή μνήμη των 64byte.

Περιορισμοί:

- Ταχύτητα επικοινωνίας μέχρι 9600bps
- Η συνάρτηση `Serial.read()` περιμένει μέχρι να έρθουν τα δεδομένα
- Λαμβάνονται δεδομένα μόνο για όσο χρόνο καλείται η `Serial.read()`. Δεδομένα, που λαμβάνονται σε άλλη περίπτωση, χάνονται, αφού το ολοκληρωμένο δεν ακούει.

8.1.2.2 Η γλώσσα wiring

Τα προγράμματα του Arduino διαιρούνται σε τρία μέρη: δομή (structure), τιμές (values) και συναρτήσεις (functions). Περισσότερα μπορούν να βρεθούν στην ιστοσελίδα του Arduino.

ΔΟΜΗ	ΤΙΜΕΣ	ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ
setup()	Σταθερές	Ψηφιακές I/O
loop()	HIGH - LOW	pinMode()
Έλεγχος	INPUT - OUTPUT	digitalWrite()
if	true - false	digitalRead()
if...else	integer constants	Αναλογικές I/O
for	floating point constants	analogReference()
switch case	Τύποι δεδομένων	analogRead()
while	void	analogWrite()
do...while	boolean	Ειδικές I/O
break	(unsigned) char	tone(), noTone()
continue	byte	shiftOut()
return	(unsigned) int	pulseIn()
goto	word	Χρόνος
Σύνταξη	(unsigned) long	millis(), micros()
;	float	delay(), delayMicroseconds()
{ }	double	Μαθηματικές
// ή /* */ (σχόλια)	string (πίνακας char)	min(), max(), abs(), constrain(), map(),
#define	String (αντικείμενο)	pow(), sqrt(), sin(), cos(), tan()
#include	array	randomSeed(), random()
Αριθμητικοί τελεστές	Μετατροπή	Bits/Bytes
= (ανάθεση)	char(), byte(), int(), word(),	lowByte(), highByte() bitRead(), bitWrite()
+, -, *, /, %	long(), float()	bitSet(), bitClear(), bit()
Σύγκριση	Πεδίο μεταβλητών	Interrupts
==, !=	variable scope, static,	attachInterrupt(), detachInterrupt()
<, >, <=, >=	volatile, const	interrupts(), noInterrupts()
Λογικοί τελεστές	Εργαλεία	Επικοινωνία
&& (και), (ή), ! (όχι)	sizeof()	Serial

8.1.3 Κώδικας του προγράμματος Arduino

```
/*
  Do2sensor
  Alexandros Pantazis
  Reads temperature from DS18B20 sensor
  Reads an analog input pin, maps the result
  to a range from 0 to 255 (1 byte)
  and prints the results to the serial monitor.
  */
```

```
#include <OneWire.h>
#include <DallasTemperature.h>
```

```

// Data wire is plugged into pin 10 on the Arduino
#define ONE_WIRE_BUS 10

// Setup a oneWire instance to communicate with any OneWire devices
OneWire oneWire(ONE_WIRE_BUS);

// Pass oneWire reference
DallasTemperature sensors(&oneWire);

const int analogInPin = 0; // Analog input pin that the sensor is attached to

int sensorValue = 0; // value read from the sensor
int outputValue = 0;
int value = 0;
int sensorMin = 512; // minimum sensor value @2,5V
int sensorMax = 128; // maximum sensor value @0,625V

void setup() {
  // initialize serial communications at 9600 bps:
  Serial.begin(9600);

  // Start up the library
  sensors.begin();
}

void loop() {

  // ---TEMPERATURE---

  sensors.requestTemperatures(); // Send the command to get temperatures
  Serial.print("t"); // {t for temperature}
  Serial.println(sensors.getTempCByIndex(0));
  // byIndex" because can have more than one IC on the same bus. 0 refers to the first IC on the wire

  // ---VOUT---

  // read the analog in value:
  sensorValue = analogRead(analogInPin);

  // 1*5/1024 reference @ 1V
  //value = (-1)*sensorValue - 5/1024;
  value=sensorValue;
  // map it to the range of the analog out:
  outputValue = map(value, sensorMin , sensorMax, 0, 255);

  // in case the sensor value is outside the range seen during calibration
  outputValue = constrain(outputValue, 0, 255);

  // print the results to the serial monitor: {o for output}
  Serial.print("o");
  Serial.println(outputValue);

  // wait .. milliseconds before the next loop
  // for the analog-to-digital converter to settle
  // after the last reading:
  delay(2500);
}

```

8.2 Το διαλυμένο οξυγόνο και η σημασία του

8.2.1 Το οξυγόνο

Το οξυγόνο είναι το στοιχείο με τον ατομικό αριθμό 8 και συμβολίζεται με το γράμμα “O”. Είναι στοιχείο που αντιδρά πολύ εύκολα με άλλα, τα περισσότερα, στοιχεία σχηματίζοντας ενώσεις που καλούνται οξειδία. Σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, δύο άτομα στοιχείου ενώνονται στο μόριο του διοξειδίου (O_2), που είναι ένα άχρωμο, άοσμο, διατομικό αέριο. Το οξυγόνο είναι το πιο άφθονο σε μάζα στοιχείο στο σύμπαν μετά το υδρογόνο και το ήλιο, και το πιο άφθονο σε μάζα στον φλοιό της Γης. Στην ατμόσφαιρα αποτελεί το 20.9% του όγκου του αέρα.

Όλες οι κατηγορίες των δομικών μορίων των ζωντανών οργανισμών, όπως οι πρωτεΐνες, οι υδατάνθρακες, τα λίπη περιέχουν οξυγόνο, όπως και οι περισσότερες ουσίες που συνθέτουν τα κόκαλα, τα δόντια, τα κελύφη. Το οξυγόνο στη μορφή O_2 δημιουργείται από το νερό, από κυανοβακτήρια, φύκη και φυτά κατά τη φωτοσύνθεση και χρησιμοποιείται στην κυτταρική αναπνοή για όλες τις σύνθετες μορφές ζωής. Το οξυγόνο είναι τοξικό για αποκλειστικά αναερόβιους οργανισμούς, οι οποίοι ήταν κυρίαρχη μορφή ζωής στη Γη 2.5 δισεκατομμύρια χρόνια, οπότε και το O_2 άρχισε να συσσωρεύεται στην ατμόσφαιρα. Ένα αλλότροπο του οξυγόνου, το όζον, O_3 , βοηθά στην προστασία της βιόσφαιρας από την υπεριώδη ακτινοβολία, κάτι που γίνεται στο στρώμα του όζοντος, σε πολύ μεγάλο ύψος, αλλά κοντά στην επιφάνεια είναι παράγοντας ρύπανσης, ως παραπροϊόν του νέφους.

Γενικές πληροφορίες	
Σύμβολο, αριθμός	O, 8
Ομάδα, περίοδος, μπλοκ	16, 2, p
Ατομικό βάρος	15.9994 g/mol
Διάταξη ηλεκτρονίων	$1s^2 2s^2 2p^4$
Ηλεκτρόνια ανά τροχιά	2, 6

Φυσικές ιδιότητες

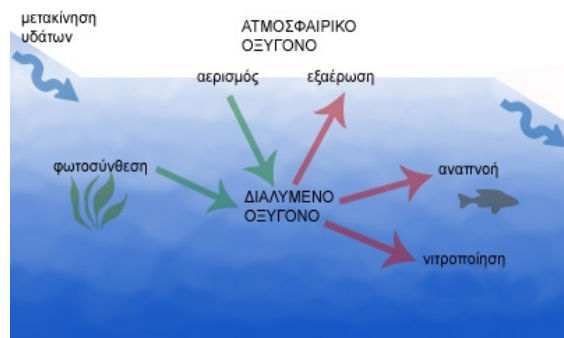
Το οξυγόνο είναι πιο διαλυτό στο νερό από το άζωτο. Το νερό περιέχει περίπου 1 μόριο O_2 για κάθε 2 μόρια N_2 , ενώ στην ατμόσφαιρα η αναλογία είναι περίπου 1:4. Η διαλυτότητα του O εξαρτάται από την θερμοκρασία και είναι περίπου διπλάσια στους $0^\circ C$ ($14.6 mg \cdot L^{-1}$) από αυτήν στους $20^\circ C$ ($7.6 mg \cdot L^{-1}$). Στους $25^\circ C$ και πίεση 1atm (101.3kPa) το γλυκό νερό περιέχει περίπου 6.04mL οξυγόνου ανά λίτρο ενώ το θαλασσίνο νερό περίπου 4.95mL/L. Στους $5^\circ C$ η διαλυτότητα αυξάνεται στα 9.0mL/L (50% περισσότερο από την τιμή στους $25^\circ C$) για το γλυκό νερό και στα 7.2mL/L για το θαλασσίνο (42% περισσότερο). Το οξυγόνο υγροποιείται στους $-182.95^\circ C$ και στερεοποιείται στους $-218.79^\circ C$.

8.2.2 Το διαλυμένο οξυγόνο

Με τον όρο διαλυμένο οξυγόνο, ή ΔΟ (dissolved oxygen, DO), εννοούμε το οξυγόνο με τη μορφή μορίων O_2 που καταλαμβάνει χώρο ανάμεσα σε μόρια του νερού. Οι συγκεντρώσεις του ΔΟ απεικονίζουν μια ισορροπία μεταξύ:

- βιολογικών διαδικασιών που παράγουν/απελευθερώνουν οξυγόνο (πχ. φωτοσύνθεση) και βιολογικών διαδικασιών που το καταναλώνουν (πχ. αερόβια αναπνοή),
- άλλων διαδικασιών (νιτροποίηση),
- του ρυθμού με τον οποίο εισέρχεται ή εξέρχεται οξυγόνο στο σύστημα λόγω της διάχυσης, μέσω της αλληλεπίδρασης με την ατμόσφαιρα (αερισμός, εξαέρωση - νόμος Henry) και λόγω του

στροβιλισμού του αέρα μέσα στο νερό σε κύματα ή καταρράκτες κλπ και των υδροδυναμικών διαδικασιών δηλαδή της μετακίνησης των όγκων του νερού με διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου (πχ. ποτάμια, παλίρροια).



Σχήμα 8.1. Διαδικασίες που επηρεάζουν την συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου.

Τα μοντέλα που προβλέπουν τη διαλυτότητα έχουν παρουσιαστεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Υπενθυμίζουμε ότι η διαλυτότητα του οξυγόνου μειώνεται, όταν αυξάνεται η αλμυρότητα του δείγματος ή καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία του. Ακόμα μειώνεται με τη μείωση της ατμοσφαιρικής πίεσης.

$$\Delta O \text{ (mg/L)} \approx \Delta O \text{ (ppm)}$$

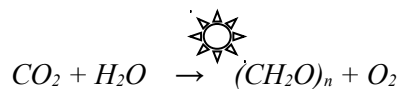
Άλλες πληροφορίες

Το διαλυμένο οξυγόνο είναι πολύ πιο διαβρωτικό για ορισμένα μέταλλα σε υψηλές θερμοκρασίες. Η απομάκρυνση του οξυγόνου από ένα υγρό μπορεί να γίνει εκτός από την συνεχή παροχή αζώτου και με χημικές μεθόδους όπως η χρήση αναγωγέων όπως hydrazine, DEHA, ή θειώδες νάτριο (Na_2SO_3).

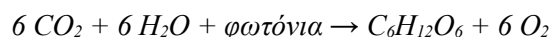
8.2.2.1 Αντιδράσεις

Φωτοσύνθεση

Στη φωτοσύνθεση συμβαίνει μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) σε οργανικές ενώσεις, ιδιαίτερα σε σάκχαρα, αντλώντας ενέργεια από την ηλιακή ακτινοβολία και υπό την παρουσία χλωροφύλλης.



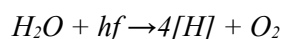
Ειδικότερα η αντίδραση της φωτοσύνθεσης είναι σύμφωνα με τους [Brown, Theodore L.; LeMay, Burslen (2003). *Chemistry: The Central Science*. Prentice Hall/Pearson Education. p.958.]:



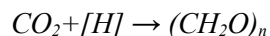
ή διοξείδιο του άνθρακα + νερό + ηλιακό φως \rightarrow γλυκόζη + διοξείδιο.

Το οξυγόνο προέρχεται αποκλειστικά από την φωτόλυση του H_2O και το διοξείδιο του άνθρακα μετατρέπεται σε σάκχαρο. Η παραγωγή οξυγόνου γίνεται στους χλωροπλάστες των φωτοσυνθετικών οργανισμών και χρειάζεται ενέργεια τεσσάρων φωτονίων. Μεσολαβούν διάφορα στάδια μέχρι το αποτέλεσμα που είναι η σύνθεση ATP (τριφωσφορική αδενοσίνη). Το μόριο O_2 που απομένει μετά την οξείδωση του νερού απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα. Η οξείδωση του νερού καταλύεται από ένα ένζυμο, το OEC (oxygen evolving complex). Ο μηχανισμός της φωτοσύνθεσης είναι ο ακόλουθος. Το νερό διαλύει και μεταφέρει το διοξείδιο του άνθρακα μέχρι τα κύτταρα και τους χλωροπλάστες των φύλλων. Εκεί, με την ενέργεια του φωτός (hf) που απορροφά η φωτοδευσμυτική ουσία (συνήθως η χλωροφύλλη, αλλά υπάρχουν

και άλλες φωτοδεδεσμευτικές ουσίες, όπως η ξανθοφύλλη, η φυκοερυθρίνη, η φυκοκυανίνη κτλ., οι οποίες δεν έχουν πράσινο χρώμα) διασπάται το νερό (φωτόλυση) στα στοιχεία του:



Το οξυγόνο απελευθερώνεται στο περιβάλλον, ενώ το ατομικό υδρογόνο δεσμεύεται από διάφορα ένζυμα (NADP). Με τη βοήθεια αυτών των ενζύμων το υδρογόνο οδηγείται στις αντιδράσεις με το διοξείδιο του άνθρακα:

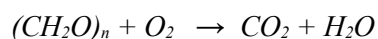


Στο δεύτερο αυτό στάδιο αντιδράσεων δεν απαιτείται ηλιακή ενέργεια, γι' αυτό οι αντιδράσεις αυτές ονομάζονται "σκοτεινές". Η βασική ουσία που παράγεται είναι η γλυκόζη ($C_6H_{12}O_6$), η οποία, προκειμένου να αποθηκευθεί, μετατρέπεται στο πολυμερές της, το άμυλο. Αυτό μεταφέρεται σε άλλες θέσεις του φυτού κατά τη νύχτα, όταν σταματά το φαινόμενο της φωτοσύνθεσης.

Εκτός από τα ανώτερα πράσινα φυτά, υπάρχουν και κατώτεροι οργανισμοί χωρίς χλωροφύλλη (με άλλες φωτοδεδεσμευτικές ουσίες, όπως η βακτηριοχλωροφύλλη), που διασπούν το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας και συνθέτουν οργανικές ουσίες. Τέτοιοι οργανισμοί είναι μερικά βακτήρια (σιδηροβακτήρια, θειοβακτήρια κ.λπ.) αλλά και ορισμένα πρωτίστα, όπως η ευγλήνη και σχεδόν όλα τα φύκη. Σχεδόν όλο το οξυγόνο που αναπνέουμε παράγεται από φυτικούς οργανισμούς. Το 70% της παραγωγής του οξυγόνου γίνεται από φυτοπλαγκτόν στους ωκεανούς και κυανοβακτήρια και το υπόλοιπο από φυτά στη στεριά.

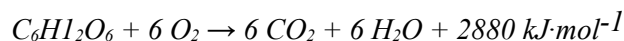
Αναπνοή

Στην αναπνοή γίνεται οξείδωση της γλυκόζης και άλλων συστατικών, αντίδραση που παράγει διοξείδιο του άνθρακα και νερό και απελευθερώνει ενέργεια.



Βιομάζα και οξυγόνο \rightarrow διοξείδιο και νερό.

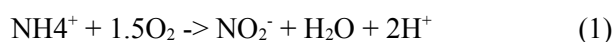
Ειδικότερα η αντίδραση της αναπνοής είναι η αντίστροφη της φωτοσύνθεσης:



Στα σπονδυλωτά, το οξυγόνο διαχέεται μέσω μεμβρανών από τους πνεύμονες στα ερυθρά κύτταρα. Η αιμογλοβίνη δεσμεύει το O_2 και αποκτά κόκκινο χρώμα. Άλλα είδη χρησιμοποιούν αιμοκυανίνη (hemocyanin) ή αιμερυθρίνη (hemerythrin).

Νιτροποίηση

Η νιτροποίηση (nitrification) ή οξείδωση του αμμωνίου (ammonium oxidation) είναι μια διαδικασία αναπνοής που γίνεται σε δύο στάδια και που λαμβάνει χώρα στο ίζημα (benthic nitrification) ή σε μικρότερα βάθη στα οποία βακτήρια οξειδώνουν το αμμώνιο (NH_4) σε νιτρώδες άλας (NO_2) και νιτρικό άλας (NO_3).

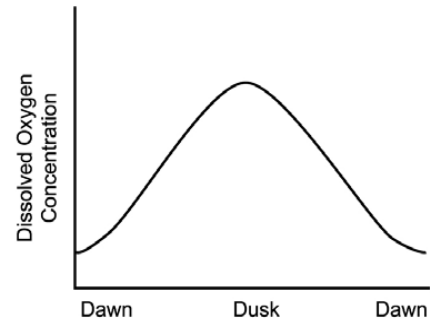


Οι οργανισμοί που είναι υπεύθυνοι και τις αντιδράσεις των (1) και (2) είναι αντίστοιχα οι *Nitrosomonas* spp. και *Nitrobacter* spp. Η νιτροποίηση παίζει καθοριστικό ρόλο στη θαλάσσια πρωτογενή παραγωγικότητα (primary productivity).

8.2.2.2 Το διαλυμένο οξυγόνο στα υδάτινα συστήματα

Οι βιολογικές διαδικασίες, είναι συνάρτηση της φυτικής και ζωικής βιομάζας, της έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας (που μεταβάλλεται ημερήσια και ανάλογα με την εποχή), του βάθους και της θερμοκρασίας του νερού. Το οξυγόνο που παράγεται από τη φωτοσύνθεση, παράγεται φυσικά όταν ηλιακό φως πέφτει πάνω στους φυτικούς οργανισμούς. Έτσι τα επίπεδά του αυξάνονται τη μέρα και μειώνονται τη νύχτα. Αυτή η μεταβολή του ποσοστού ονομάζεται ημερήσιος κύκλος του διαλυμένου οξυγόνου. Συστήματα με υψηλή παραγωγικότητα έχουν μεγαλύτερη διακύμανση της συγκέντρωσης του ΔΟ κατά τη διάρκεια ενός εικοσιτετραώρου [20].

Ένα υδάτινο σύστημα, που δεν έχει καθόλου διαλυμένο οξυγόνο, λέγεται αναερόβιο ή **ανοξικό**. Αν έχει 1-30% του ποσοστού του κορεσμού ονομάζεται **υποξικό** ή **δυσοξικό**. Τα περισσότερα είδη ψαριών δεν μπορούν να ζήσουν σε ένα τέτοιο περιβάλλον. Ένα υγιές περιβάλλον απαιτεί τουλάχιστο 80% του κορεσμού.



Σχήμα 8.2. Ο ημερήσιος κύκλος του διαλυμένου οξυγόνου. [20]

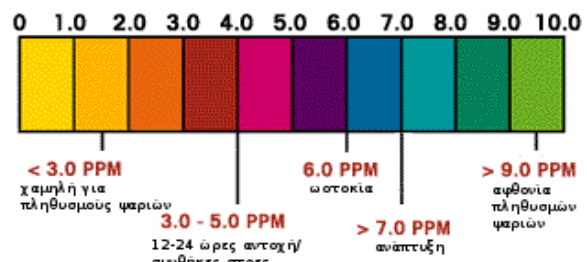
Η εξάντληση του διαλυμένου οξυγόνου

Ο όρος αναφέρεται σε χαμηλά επίπεδα διαλυμένου οξυγόνου που μπορεί να οδηγήσουν σε θνησιμότητα των υδρόβιων οργανισμών. Για να θεωρήσουμε ότι οι συνθήκες είναι καλές πρέπει να έχουμε συγκέντρωση τουλάχιστο **5mg/L**. Για την σωστή επιβίωση των περισσότερων ειδών, συμπεριλαμβανομένων και μεγάλων ψαριών, χρειάζονται **9mg/L**. Κάθε είδος έχει διαφορετική ευαισθησία σε χαμηλά επίπεδα διαλυμένου οξυγόνου, αλλά τα περισσότερα είδη ψαριών καταπονούνται όταν η συγκέντρωση πέφτει στα **2-4mg/L**. Θνησιμότητα υπάρχει για συγκεντρώσεις χαμηλότερες των **2mg/L**, και ανάλογα βέβαια με το χρόνο που η συγκέντρωση παραμένει σε χαμηλά επίπεδα. Συνήθως, τα μεγαλύτερα ψάρια πλήττονται σε συντομότερο χρόνο. Στην εξάντληση του οξυγόνου οδηγούμαστε όταν η κατανάλωση του οξυγόνου υπερβαίνει την παραγωγή του. Το φαινόμενο είναι αποτέλεσμα της μόλυνσης και του ευτροφισμού.

Είναι σαφές ότι ο έλεγχος και η επεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων είναι απαραίτητα. Στην αερόβια επεξεργασία οργανικών λυμάτων παρέχεται διαλυμένο οξυγόνο για να επιταχυνθεί η μετατροπή του οργανικού υλικού σε ανόργανα κατάλοιπα από αερόβιους μικροοργανισμούς. Οι ανόργανες αυτές ενώσεις δεν βλάπτουν τα υδάτινα συστήματα στα οποία στη συνέχεια απορρίπτονται, τα επεξεργασμένα λύματα.

Ο εμπλουτισμός ενός συστήματος με θρεπτικά στοιχεία εγείρει την ραγδαία ανάπτυξη των φυκών, δηλαδή γίνεται αύξηση του οργανικού υλικού μέσα στο σύστημα (**ευτροφισμός**). Η ανάπτυξη των φυκών δίνει στο σώμα του νερού πράσινο χρώμα. Κατά τη διάρκεια της μέρας τα επίπεδα του διαλυμένου οξυγόνου αυξάνονται, ενώ τη νύχτα με την αναπνοή μειώνονται. Όταν πεθαίνουν οι φυτικοί οργανισμοί, το φυτοπλαγκτόν, βυθίζονται στον πυθμένα, όπου και γίνεται η αποσύνθεσή τους από ορισμένα είδη βακτηρίων. Η διαδικασία της αποσύνθεσης γίνεται από αερόβιους μικροοργανισμούς που καταναλώνουν οξυγόνο. Το ΔΟ πέφτει σε ακόμη χαμηλότερα επίπεδα, ιδιαίτερα κοντά στον πυθμένα. Το φαινόμενο επιταχύνεται με την μείωση της ηλιοφάνειας, πχ στην περίπτωση συννεφιάς. Έτσι μπορεί να οδηγηθούμε σε υποξία και να έχουμε θανάτους ψαριών και άλλων οργανισμών.

Σε υποξία μπορούμε να οδηγηθούμε και χωρίς παράγοντες μόλυνσης. Στις εκβολές των ποταμών, για παράδειγμα, επειδή το γλυκό νερό του ποταμού είναι λιγότερο πυκνό από το αλμυρό, τα δύο στρώματα υδάτων διαχωρίζονται και η κάθετη ανάμιξή τους γίνεται με χαμηλό ρυθμό. με αυτό τον τρόπο, περιορίζεται η παροχή οξυγόνου από το γλυκό νερό στην επιφάνεια στο αλμυρό κοντά στον πυθμένα. Η συγκέντρωση, έτσι, κοντά στον πυθμένα μειώνεται και μπορεί να φτάσει σε επίπεδα υποξίας.



Σχήμα 8.3. Πώς επηρεάζει τους υδρόβιους οργανισμούς η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου. [20]

8.3 Πίνακες

Πίνακας 8.1. Διαλυτότητα ΔΟ συναρτήσει Θερμοκρασίας και Πίεσης για αμελητέα επίδραση της αλμυρότητας, μοντέλο Weiss.

100% Συγκέντρωση ΔΟ (mg/L)												
T (°C)	770 mm	760 mm	750 mm	740 mm	730 mm	720 mm	710 mm	700 mm	690 mm	680 mm	670 mm	660 mm
0	14.76	14.57	14.38	14.19	13.99	13.80	13.61	13.42	13.23	13.04	12.84	12.65
1	14.38	14.19	14.00	13.82	13.63	13.44	13.26	13.07	12.88	12.70	12.51	12.32
2	14.01	13.82	13.64	13.46	13.28	13.10	12.92	12.73	12.55	12.37	12.19	12.01
3	13.65	13.47	13.29	13.12	12.94	12.76	12.59	12.41	12.23	12.05	11.88	11.70
4	13.31	13.13	12.96	12.79	12.61	12.44	12.27	12.10	11.92	11.75	11.58	11.40
5	12.97	12.81	12.64	12.47	12.30	12.13	11.96	11.80	11.63	11.46	11.29	11.12
6	12.66	12.49	12.33	12.16	12.00	11.83	11.67	11.51	11.34	11.18	11.01	10.85
7	12.35	12.19	12.03	11.87	11.71	11.55	11.39	11.23	11.07	10.91	10.75	10.59
8	12.05	11.90	11.74	11.58	11.43	11.27	11.11	10.96	10.80	10.65	10.49	10.33
9	11.77	11.62	11.46	11.31	11.16	11.01	10.85	10.70	10.55	10.39	10.24	10.09
10	11.50	11.35	11.20	11.05	10.90	10.75	10.60	10.45	10.30	10.15	10.00	9.86
11	11.24	11.09	10.94	10.80	10.65	10.51	10.36	10.21	10.07	9.92	9.78	9.63
12	10.98	10.84	10.70	10.56	10.41	10.27	10.13	9.99	9.84	9.70	9.56	9.41
13	10.74	10.60	10.46	10.32	10.18	10.04	9.90	9.77	9.63	9.49	9.35	9.21
14	10.51	10.37	10.24	10.10	9.96	9.83	9.69	9.55	9.42	9.28	9.14	9.01
15	10.29	10.15	10.02	9.88	9.75	9.62	9.48	9.35	9.22	9.08	8.95	8.82
16	10.07	9.94	9.81	9.68	9.55	9.42	9.29	9.15	9.02	8.89	8.76	8.63
17	9.86	9.74	9.61	9.48	9.35	9.22	9.10	8.97	8.84	8.71	8.58	8.45
18	9.67	9.54	9.41	9.29	9.16	9.04	8.91	8.79	8.66	8.54	8.41	8.28
19	9.47	9.35	9.23	9.11	8.98	8.86	8.74	8.61	8.49	8.37	8.24	8.12
20	9.29	9.17	9.05	8.93	8.81	8.69	8.57	8.45	8.33	8.20	8.08	7.96
21	9.11	9.00	8.88	8.76	8.64	8.52	8.40	8.28	8.17	8.05	7.93	7.81
22	8.94	8.83	8.71	8.59	8.48	8.36	8.25	8.13	8.01	7.90	7.78	7.67
23	8.78	8.66	8.55	8.44	8.32	8.21	8.09	7.98	7.87	7.75	7.64	7.52
24	8.62	8.51	8.40	8.28	8.17	8.06	7.95	7.84	7.72	7.61	7.50	7.39
25	8.47	8.36	8.25	8.14	8.03	7.92	7.81	7.70	7.59	7.48	7.37	7.26
26	8.32	8.21	8.10	7.99	7.89	7.78	7.67	7.56	7.45	7.35	7.24	7.13
27	8.17	8.07	7.96	7.86	7.75	7.64	7.54	7.43	7.33	7.22	7.11	7.01
28	8.04	7.93	7.83	7.72	7.62	7.51	7.41	7.30	7.20	7.10	6.99	6.89
29	7.90	7.80	7.69	7.59	7.49	7.39	7.28	7.18	7.08	6.98	6.87	6.77
30	7.77	7.67	7.57	7.47	7.36	7.26	7.16	7.06	6.96	6.86	6.76	6.66

Πίνακας 8.2. Μέση Βαρομετρική Πίεση σε Διάφορα Υψόμετρα

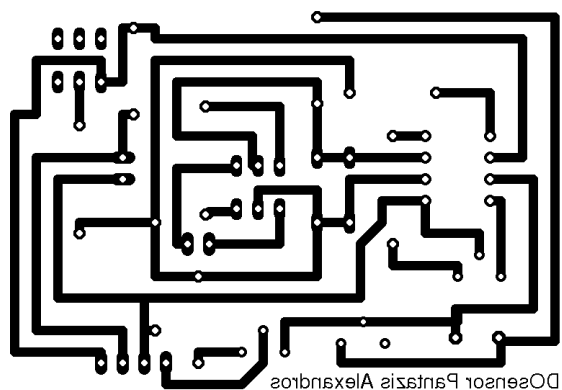
Υψόμετρο (m)	Πίεση (mm Hg)	Υψόμετρο (m)	Πίεση (mm Hg)
0	760	1200	661
100	748	1300	652
200	741	1400	643
300	733	1500	636
400	725	1600	628
500	717	1700	620
600	709	1800	612
700	701	1900	604
800	693	2000	596
900	685	2100	588
1000	676	2200	580
1100	669	2300	571

Η πίεση του οξυγόνου μειώνεται σε μεγαλύτερο υψόμετρο, οπότε μειώνεται και η διαλυτότητά του.

Πίνακας 8.3 Ποσοστιαία μεταβολή της διαλυτότητας ανά βαθμό Κελσίου για το μοντέλο Weiss.

T (°C)	Διαλυτότητα (ppm)	Ποσοστιαία μεταβολή διαλυτότητας / °C
10	11,27	0,024
11	11,01	0,023
12	10,76	0,023
13	10,51	0,022
14	10,28	0,022
15	10,06	0,022
16	9,85	0,021
17	9,64	0,021
18	9,44	0,021
19	9,25	0,020
20	9,07	0,020
21	8,89	0,020
22	8,72	0,019
23	8,55	0,019
24	8,39	0,019
25	8,24	0,019
26	8,09	0,018
27	7,94	0,018
28	7,80	0,018
29	7,66	0,018
30	7,53	0,02

Εικόνα 8.5. Η μάσκα που χρησιμοποιήθηκε κατά την κατασκευή της πλακέτας.



9. Αναφορές

- [1] I. N. Αβαριτσιώτης, *Τεχνολογία πολυψηφιδικών πακέτων*, 1997.
- [2] I. N. Αβαριτσιώτης, *Τεχνολογία αισθητήρων και μικροσυστημάτων*, 2003.
- [3] Νίκη Κουλουμπή, *Ηλεκτροχημεία*, 2002.
- [4] James F. Pankow, *Aquatic Chemistry Concepts*.
- [5] Eliezer Gileadi, *Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers and Materials Scientists*.
- [6] Yves Lefebvre, *Seawater circuits: treatments and materials*, σ. 183, 186.
- [7] Naoto Takeno, *Atlas of Eh-pH diagrams*, 2005.
- [8] Young H. Lee, George T. Tsao *Dissolved oxygen electrodes*, Advances in Biochemical Engineering-Biotechnology, Volume 13-1979.
- [9] Denis Menshykau, Xing-Jiu Huang, Neil V. Rees, F. Javier del Campo, Francesc Xavier Munoz and Richard G. Compton, *Investigating the concept of diffusional independence. Potential step transients at nano- and micro-electrode arrays: theory and experiment*, 2008.
- [10] Hye Jin Lee, Carine Beriet, Rosaria Ferrigno, Hubert H. Girault, *Cyclic voltammetry at a regular microdisc electrode array*, 2001.
- [11] William J. Deutsch, *Groundwater geochemistry*.
- [12] Bob Hardy, *ITS-90 formulations for vapor pressure, frostpoint temperature, dewpoint temperature and enhancement factors in the range -100 to +100 °C*, Thunder Scientific Corporation, Albuquerque, NM, USA.
- [13] Δημήτρης Κουτσούρης, Διδώ Γιόβα, *Μετρήσεις και έλεγχοι στη βιοϊατρική τεχνολογία*, 2006.
- [14] Joseph R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, 1999.
- [15] A.J. van Stroe, L.J.J. Janssen , *Determination of the diffusion coefficient of oxygen in sodium chloride solutions with a transient pulse technique* , 1993.
- [16] Jian Wu, Zunzhong Ye, Yibin Ying, Feng Jib, *The Effect of the Closely-Spaced Working and Auxiliary Electrodes on the Performance of Electrochemical Oxygen Sensor*, 2007.
- [17] C. Cachet, S. Joiret, G. Maurin, R.P. Nogueira, V. Vivier, *Relationship between zinc corrosion processes and corrosion products*, 2003.
- [18] Ν. Ι. Θεοδώρου, *Ηλεκτρικές μετρήσεις*, 2004.
- [19] George Cleveland, *Micropower circuits using the LM4250 programmable operational amplifier, Application note 71*, National Semiconductor, 1972.
- [20] Ruth Francis-Floyd, *Dissolved oxygen for fish production*, University of Florida – Institute of Food and Agricultural Sciences, 2003.

- [21] Water Environment Federation, *Automation of wastewater treatment facilities*, 2007, σ. 179.
- [22] Claude E. Boyd, *Water quality: an introduction*.
- [23] Klaus Grasshoff, Manfred Ehrhardt, Klaus Kremling, *Methods of seawater analysis*, σ. 75.

Ιστοσελίδες

- [24] www.arduino.cc
- [25] www.wikipedia.org
- [26] www.env.gov.bc.ca/wat/wq/BCguidelines/do/index.html / Water Quality
- [27] water.usgs.gov/software/DOTABLES / U.S. Geological Survey - DO saturation tables
- [28] www.waterontheweb.org/under/waterquality/oxygen.html / Water on the Web
- [29] milesburton.com/wiki/index.php?title=Dallas_Temperature_Control_Library / DS18B20.
- [30] www.doitpoms.ac.uk/tlplib/pourbaix/pourbaix_construction.php / κατασκευή Pourbaix
- [31] water.usgs.gov/owq/FieldManual / Rhodazine D Method
- [32] faculty.uml.edu