

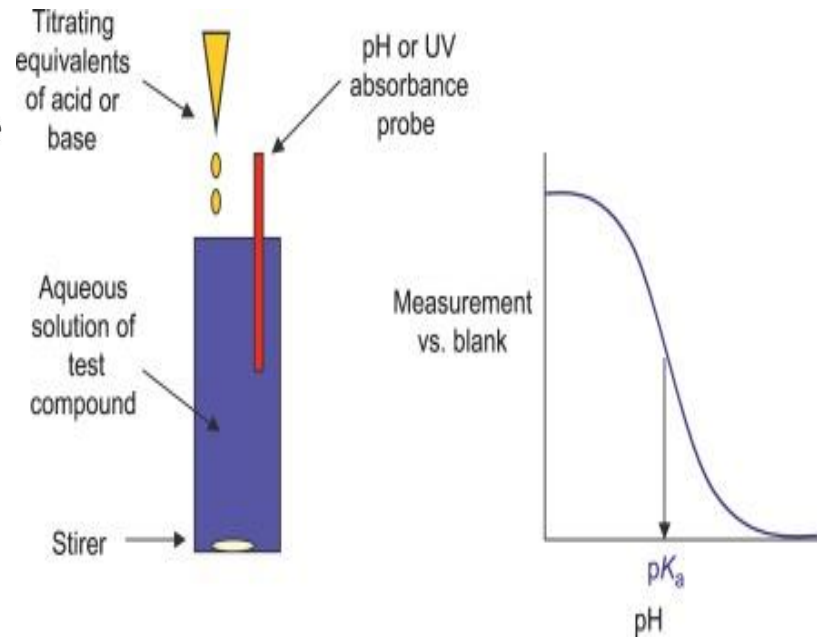
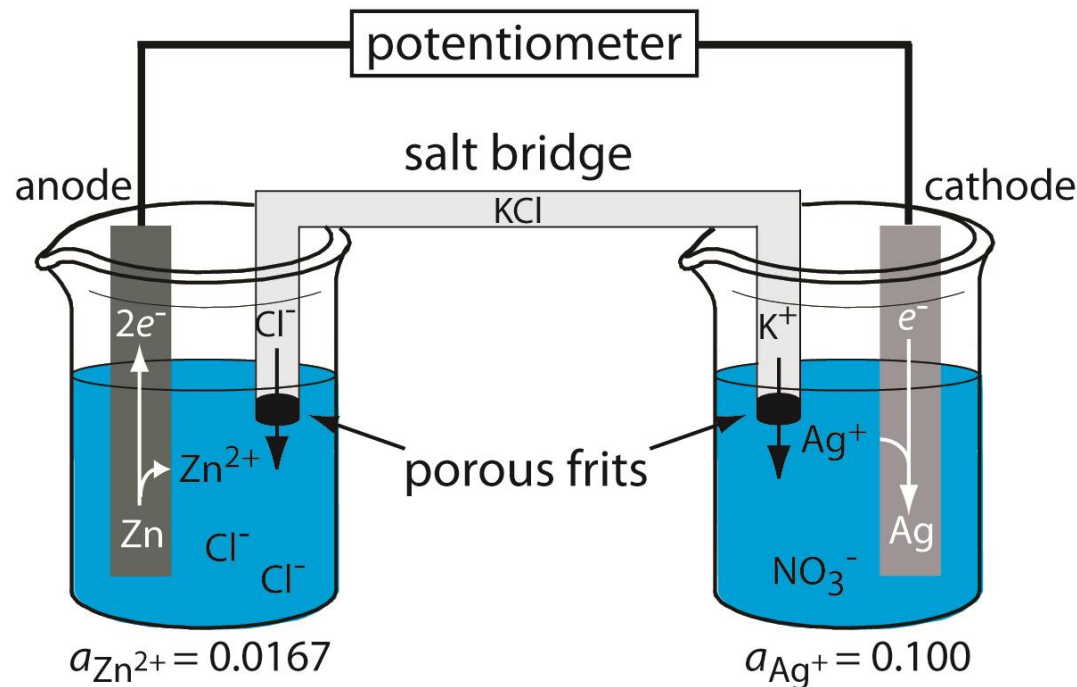
POTENTIOMETRY

Rubin Gulaboski

Faculty of Medical Sciences

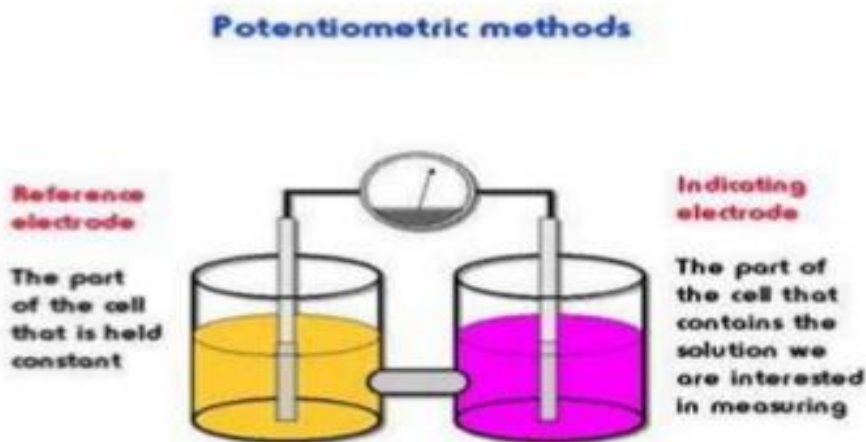
Goce Delcev University Stip, Macedonia

$$E = E^0 - \frac{kT}{ne} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$
$$= E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$
$$= E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q_r.$$



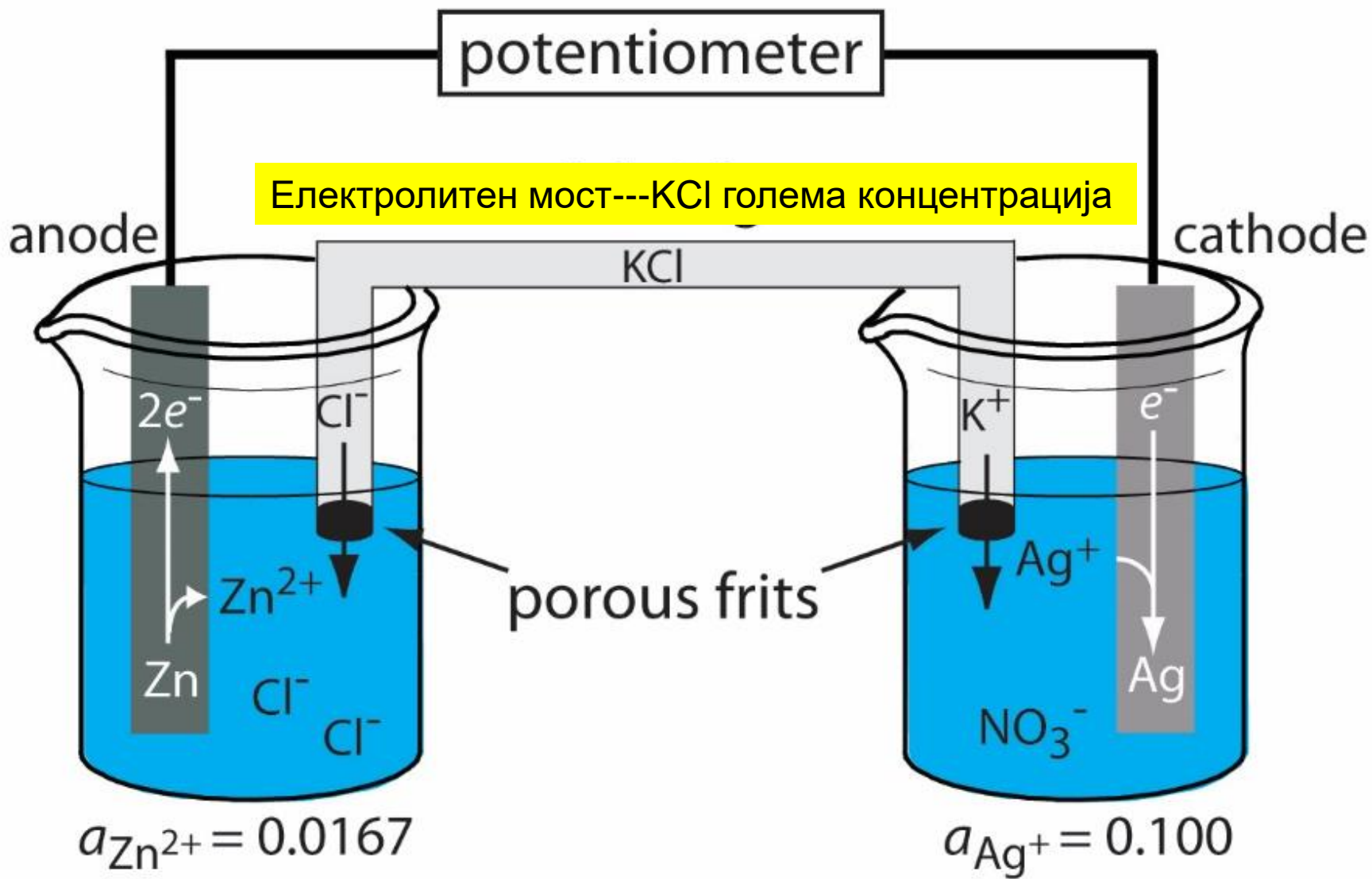
ПОТЕНЦИОМЕТРИСКИ ТИТРАЦИИ -ПОТЕНЦИОМЕТРИЈА

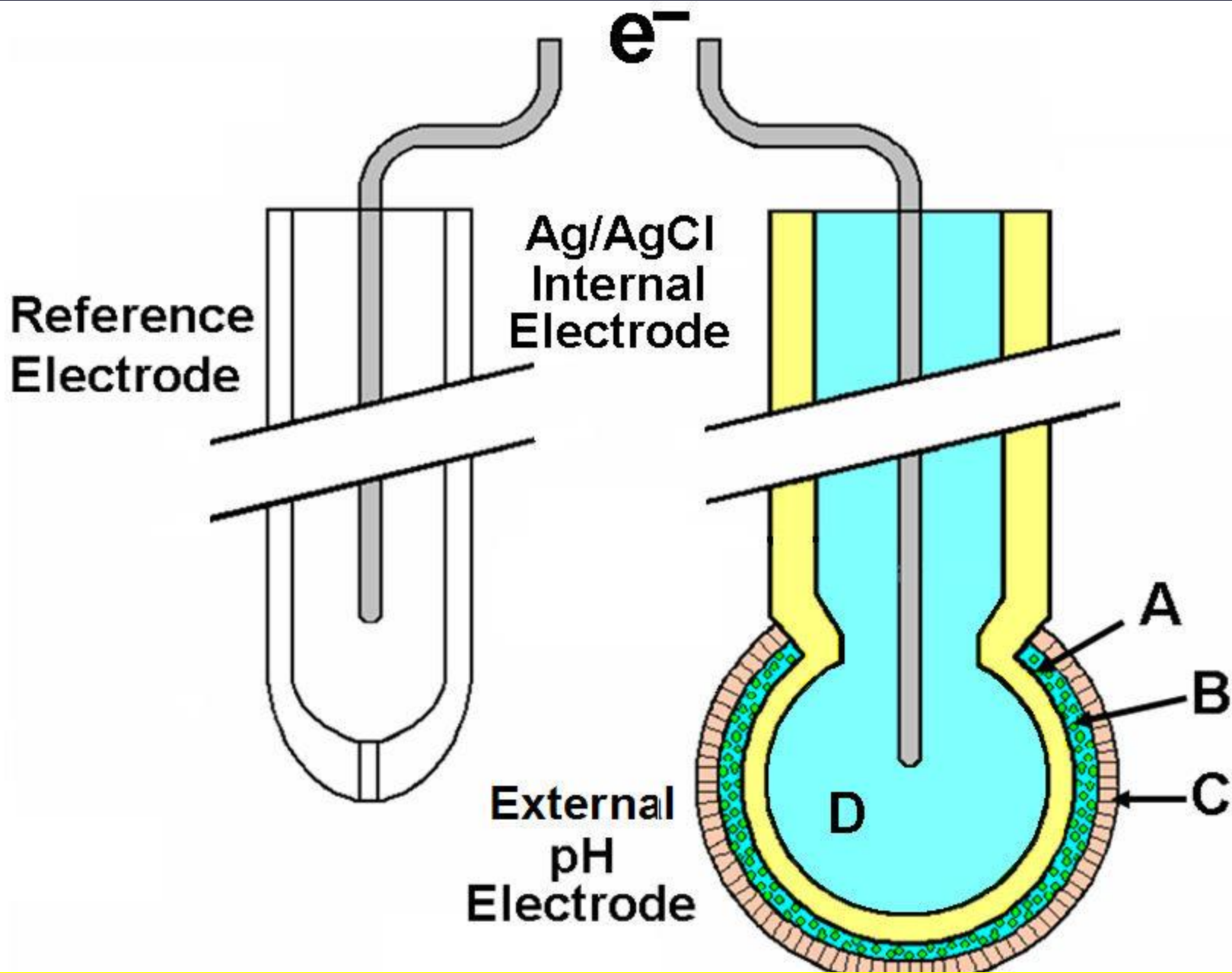
Принципот на потенциометрија се состои во мерење на потенцијал помеѓу две ЕЛЕКТРОДИ што се ставени во два различни раствори, при што со додавање на ТИТРАНТ во едниот раствор, се менува потенцијалот во т.н. Електрохемиски елемент





Wait for ~ 20 seconds before recording the stable potential reading





Дизајн на pH потенциометриски титратор-осетлив на H^+ јони



Изглед на современ потенциометриски титратор

Потенциометриски анализи

- Се базираат на мерење на потенцијалната разлика во т.н. Електрохемиска ќелија при што во ќелијата НЕ ТЕЧЕ струја
- Се употребуваат ЕЛЕКТРОДИ за мерење На потенцијална разлика што се јавува како Резултат на хемиска реакција



Апликациии----скоро насекаде---
мерење на гликоза, мерење на рН,
мерење на концентрација на K^+ Na^+



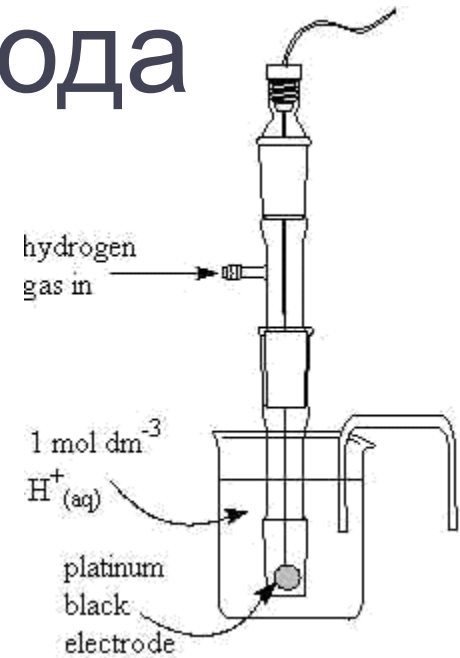
Елементи на ПОТЕНЦИОМЕТРИСКА ЌЕЛИЈА

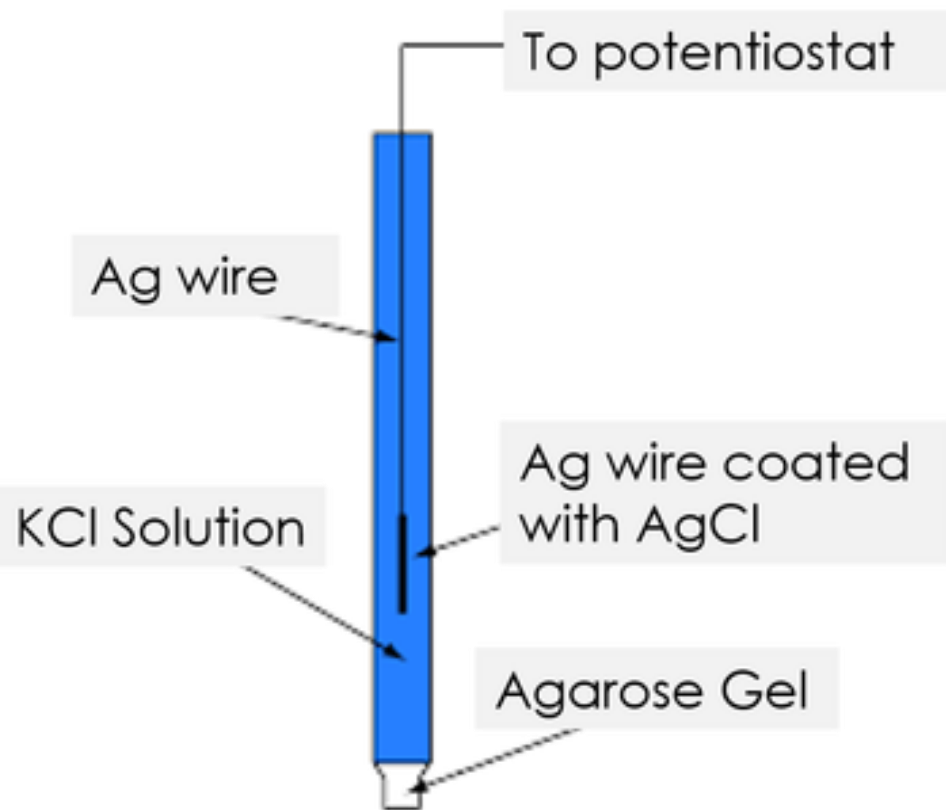
1. Референтна Електрода
2. Електролитен мост
3. Аналит---супст што се определува
4. ИНДИКАТОРСКА Електрода



РЕферентна електрода

- Има познат потенцијал константен (E_{ref})
- Лесна за изведба
- НЕ Е ОСЕТЛИВА НА КОНЦЕНТРАЦИЈАТА НА АНАЛИТОТ
 - СЕКОГАШ ИМА КОНСТАНТЕН ПОТЕНЦИЈАЛ





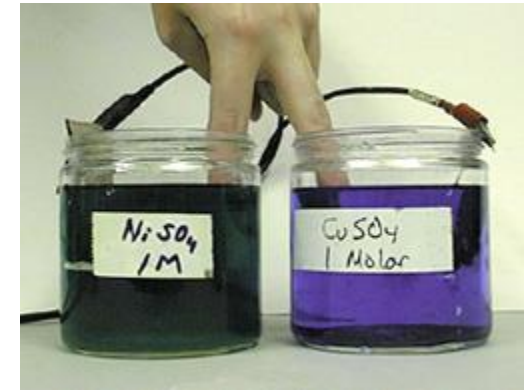
Ag/AgCl референтна електрода

Индикаторска електрода



- Генерира потенцијална разлика во однос на референтната електрода (E_{ind}) што зависи од **КОНЦЕНТРАЦИЈАТА НА АНАЛИТОТ ШТО СЕ ОПРЕДЛЕУВА**
- **СЕЛЕКТИВНА**
- Треба да има брз и репродуцибилен одговор

ЕЛЕКТРОЛИТЕН МОСТ

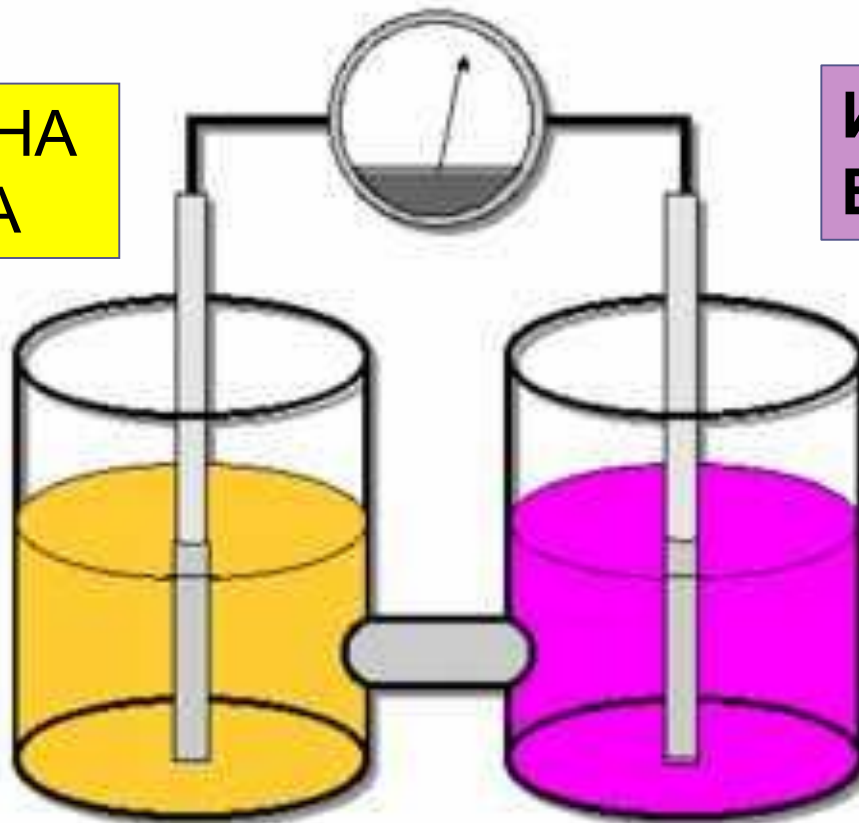


- Спречува мешање на аналитите во двата садови
- Генерира незначителен потенцијал (E_j)

Potentiometric methods

**РЕФЕРЕНТНА
ЕЛЕКТРОДА**

The part
of the cell
that is held
constant



**ИНДИКАТОРСКА
ЕЛЕКТРОДА**

The part of
the cell that
contains the
solution we
are interested
in measuring

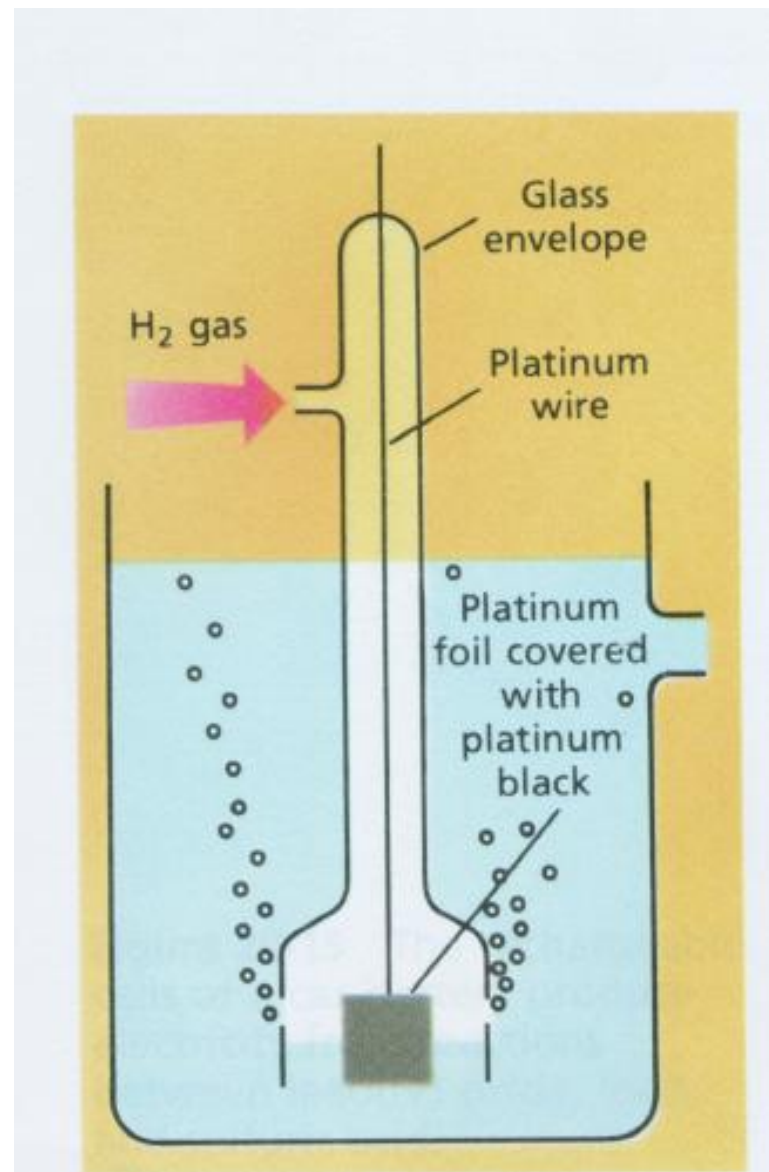
Референтни електроди

1. Standard Hydrogen Electrode
2. Каломелова електрода
3. Silver/Silver Chloride

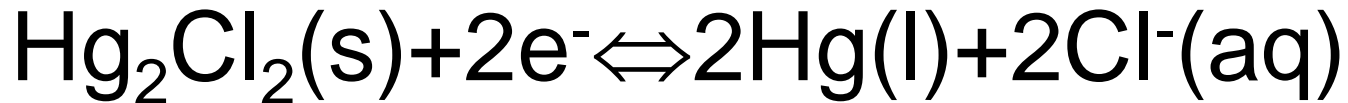
SHE

Стандардна водородна електрода

- Електрода со H_2 гас
- Pt (H_2 (1 atm), H^+ (1M))



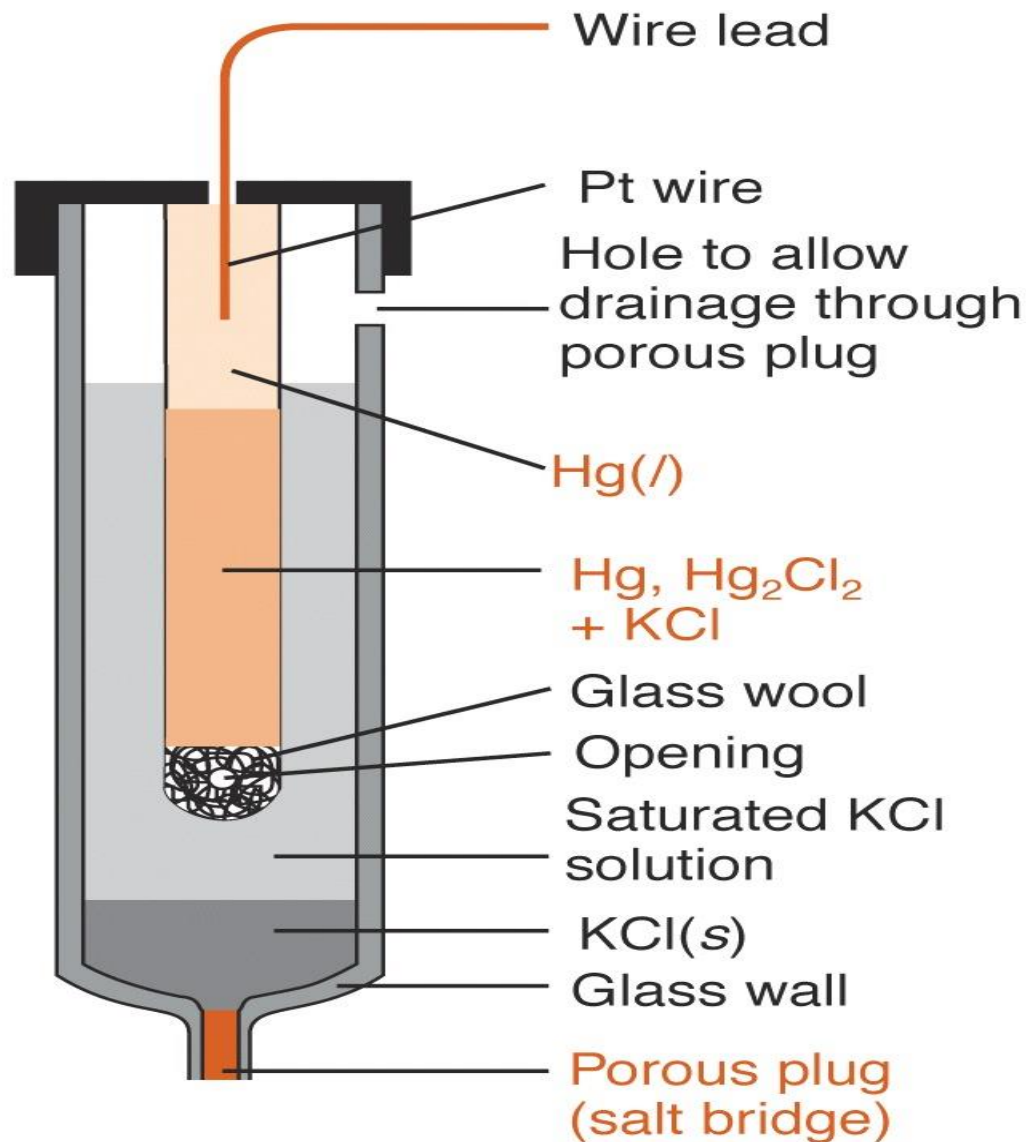
Калолемова Електрода



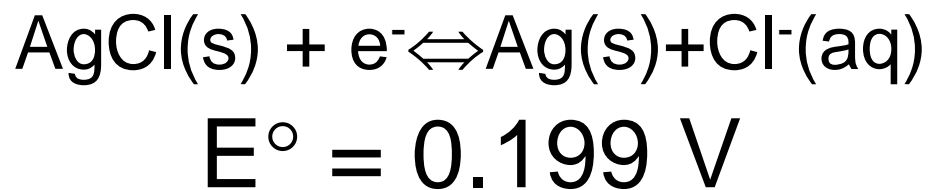
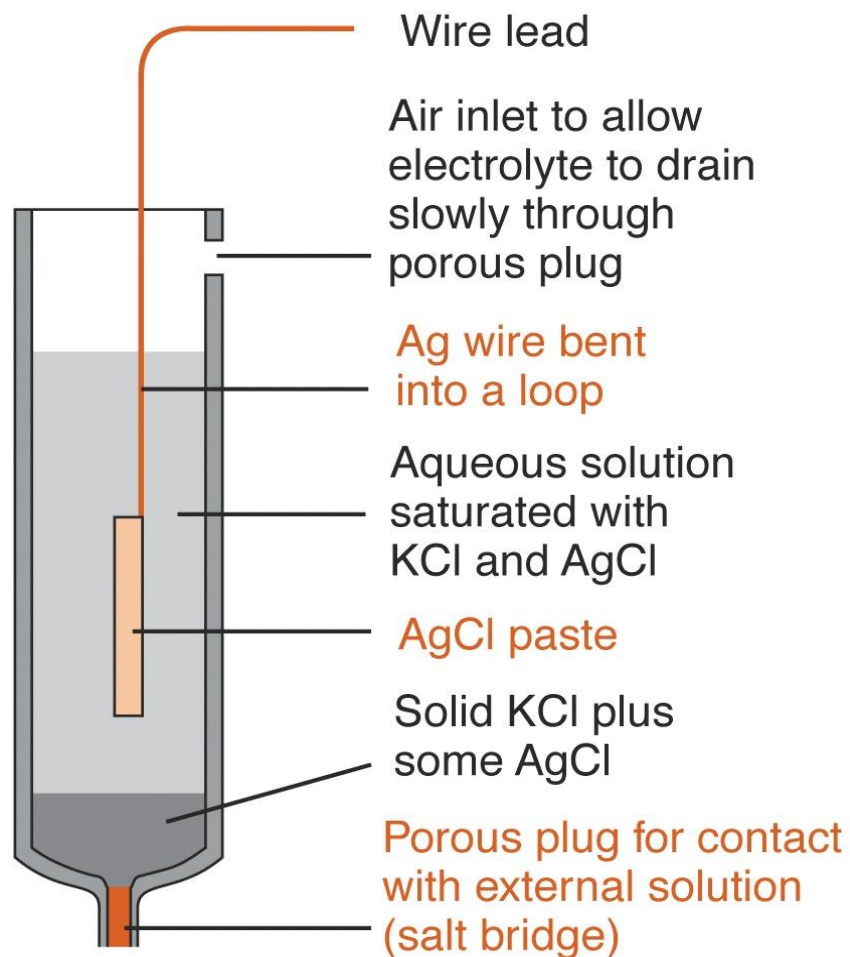
- Кратенка е SCE
- Лесна за изработка
- Лесна за одржување
- Потенцијалот и е 0.2444 V на 25°C
- **ТОКСИЧНА!,,,,**

SCE

стандардна
каломелова
електрода
жива жива
еден хлорид



Ag/AgCl сребро-сребро хлоридна референтна електрода



Liquid Junction ПОТЕНЦИЈАЛ

- **Liquid junction** – е граница помеѓу два раствори што содржат **РАЗЛИЧНИ ЕЛЕКТРОЛИТИ ПО ПРИРОДА** или пак **РАЗЛИЧНИ КОНЦЕНТРАЦИИ НА ИСТ ЕЛЕКТРОЛИТ ВО ДВА САДОВИ**
- **junction potential** се појавува секаде каде има спој на две течности.
 - **ПРЕДИЗВИКАН Е од НЕЕДНАКВА ПОДВИЖНОСТ на катјоните + и анјоните**

-

Индикаторски Електроди

- I. Метални индикаторски електроди ІЕ
 - A. Електроди од ПРВ ТИП
 - B. Електроди од ВТОР ТИП
 - C. Инертни метални електроди (за редокс системи)
- II. Мембрански индикаторски електроди ІЕ
 - A. Стајлена pH ІЕ
 - B. Стаклена ІЕ за други катјони
- III. Електроди за определување на ГАСОВИ

Метални Индикаторски Електрооди

Електроди од ПРВ ТИП

- ЧИСТ МЕТАЛ служи како Електрода и тој е во контакт во раствор што содржи КАТЈОНИ на тој метал од кој е изградена електродата.. Пример-електродата е од Cu-metal и таа електрода е потопена во воден раствор на Cu^{2+} јони



Indikatorska
elektroda

$$E_{\text{ind}} = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{1}{[\text{M}^{n+}]}$$

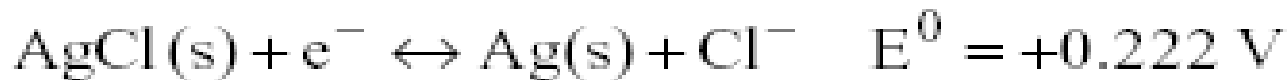
Проблеми кај овие електроди

- Не се селективни, пример
 - Ag^+ интерферира со Cu^{+2}
- Најчесто се рН зависни
 - Zn и Cd се раствораат во кисели раствори----значи металните електроди направени од цинк и од кадмиум НЕ СЕ СТАБИЛНИ
- Лесно се оксидираат од O_2
- Не се репродуцибилни

Метални Електроди од втор ТИП

- Реагираат на АНЈОНИ со кои формираат талог или стабилен комплекс
- Пример:

1. Ag електрода е погодна за Cl⁻



$$\begin{aligned} E_{\text{ind}} &= +0.222 - \frac{0.0592}{n} \log a_{\text{Cl}^-} \\ &= +0.222 + 0.0592 \text{pCl} \end{aligned}$$

2. Hg електрода за EDTA определување

Инертни метални (Redox) Електроди

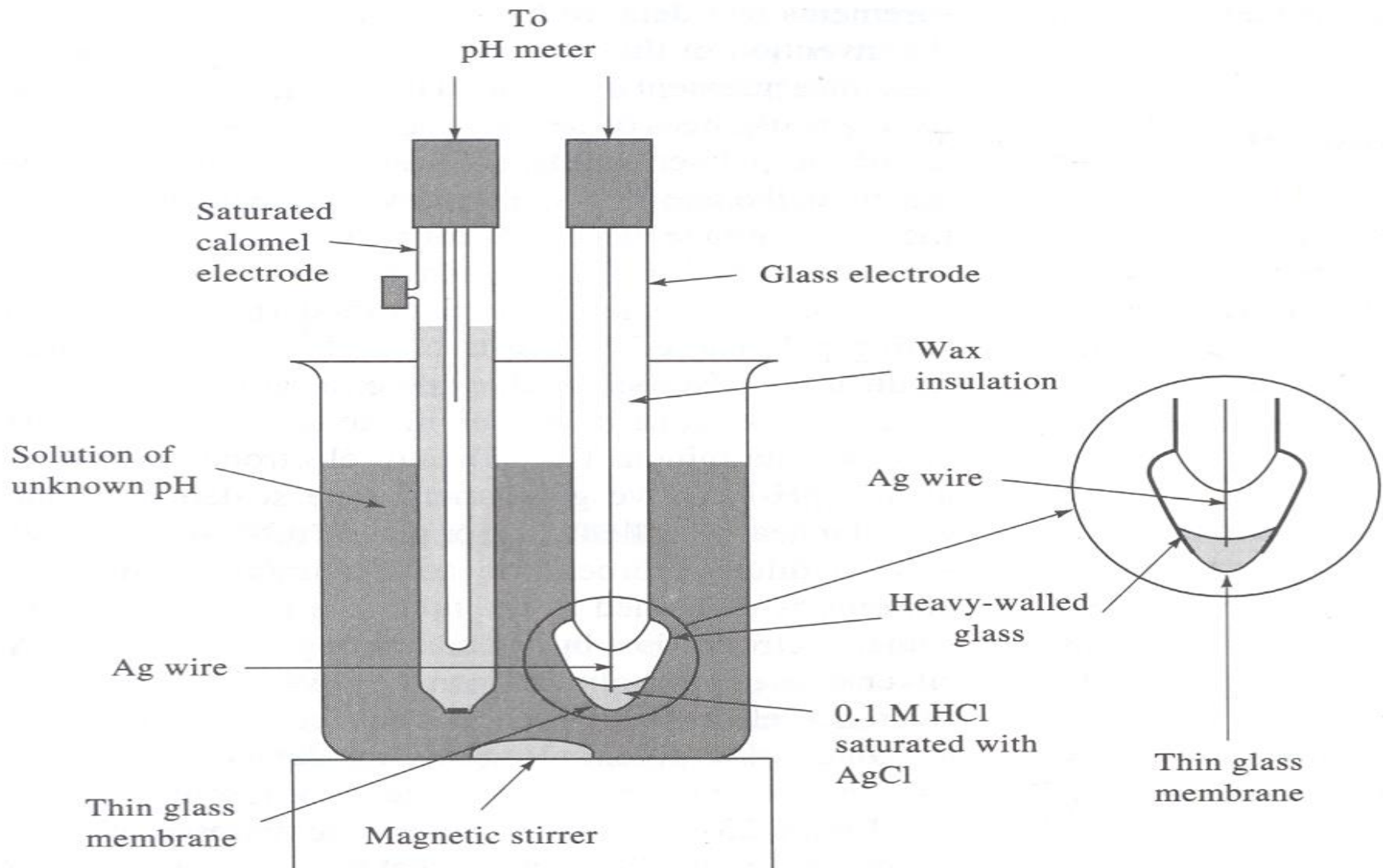
- Реагираат на оксидациско-редукциски системи
- Тие се извор на електрони
- Ваква метална електрода се става во раствор во кој има некој аналит што може да разменува (прима или оддава) електрони со металната електрода
- Примери за вакви електроди:
 - Pt, Au, Pd, C



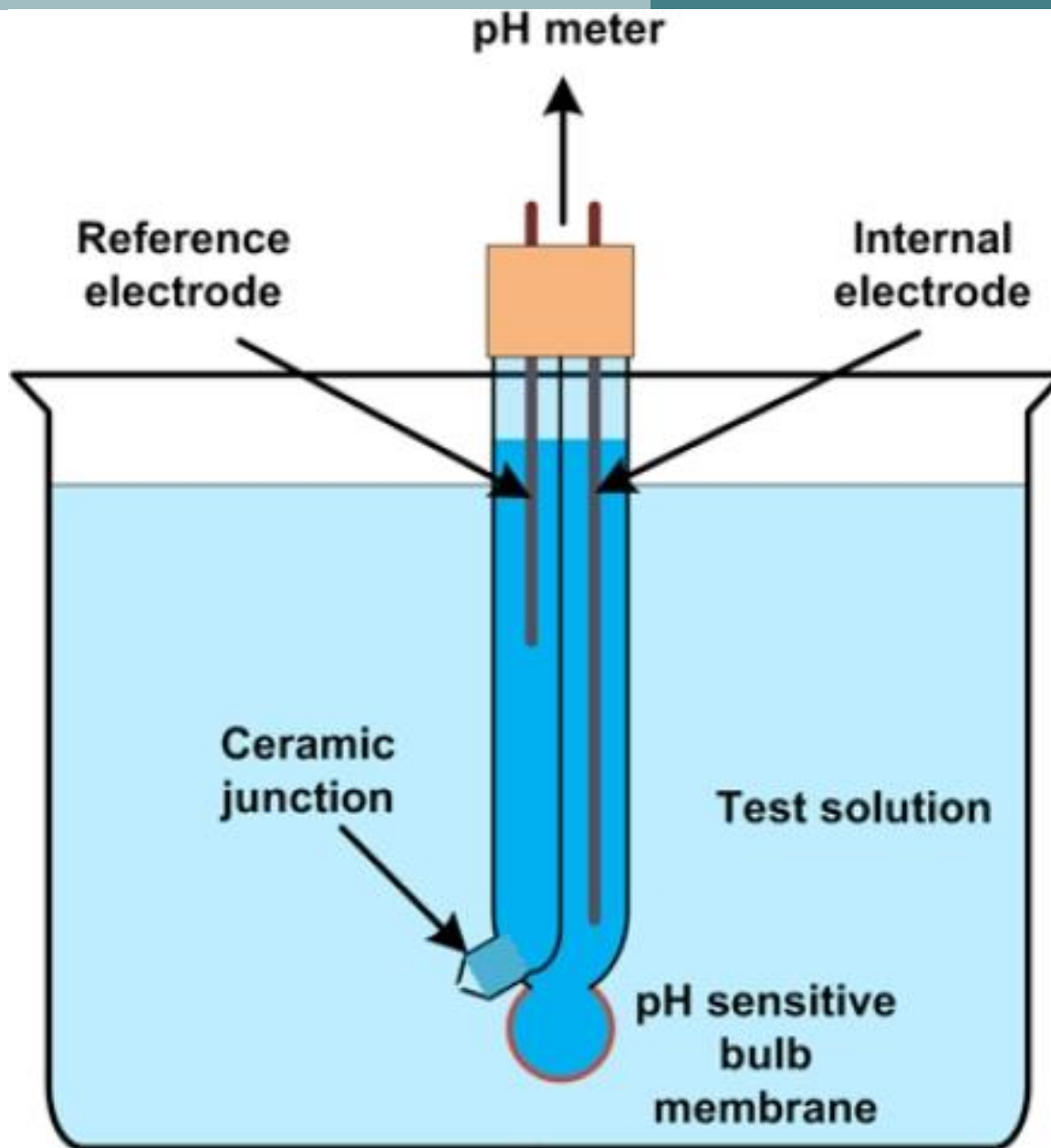
МЕМБРАНСКИ ЕЛЕКТРОДИ

- Се нарекуваат p-ion електроди
- Се состојат од ТЕНКА мембрана што раздвојува 2 раствори со РАЗЛИЧНА концентрација на даден јон во од двете страни на мембраната
- Најчесто : рН стаклена електрода

Стаклена рН електрода



pH Электроды

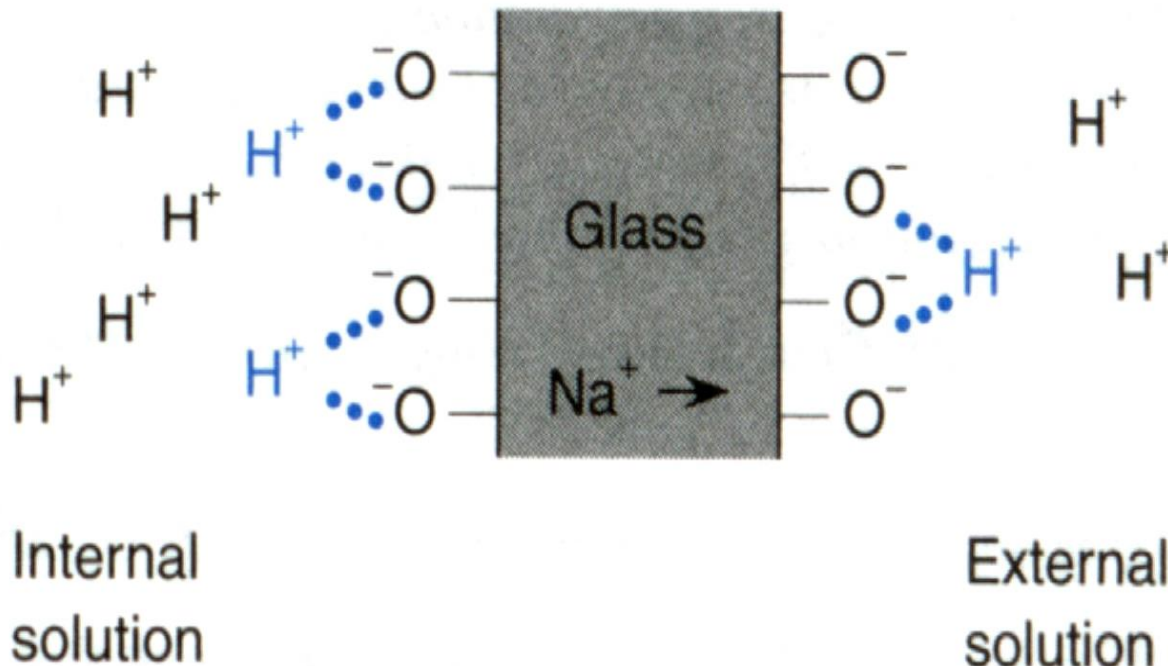


Својства на стаклена рН електрода

- Нејзиниот потенцијал не зависи од присуство на оксидациски или редукциски супстанции во растворот во кој е потопена
- Голем ранг на рН може да мери
- Брз одговори
- Функционира во сите физиолошки системи
- Многу селективна
- Долго време на живот има оваа електрода

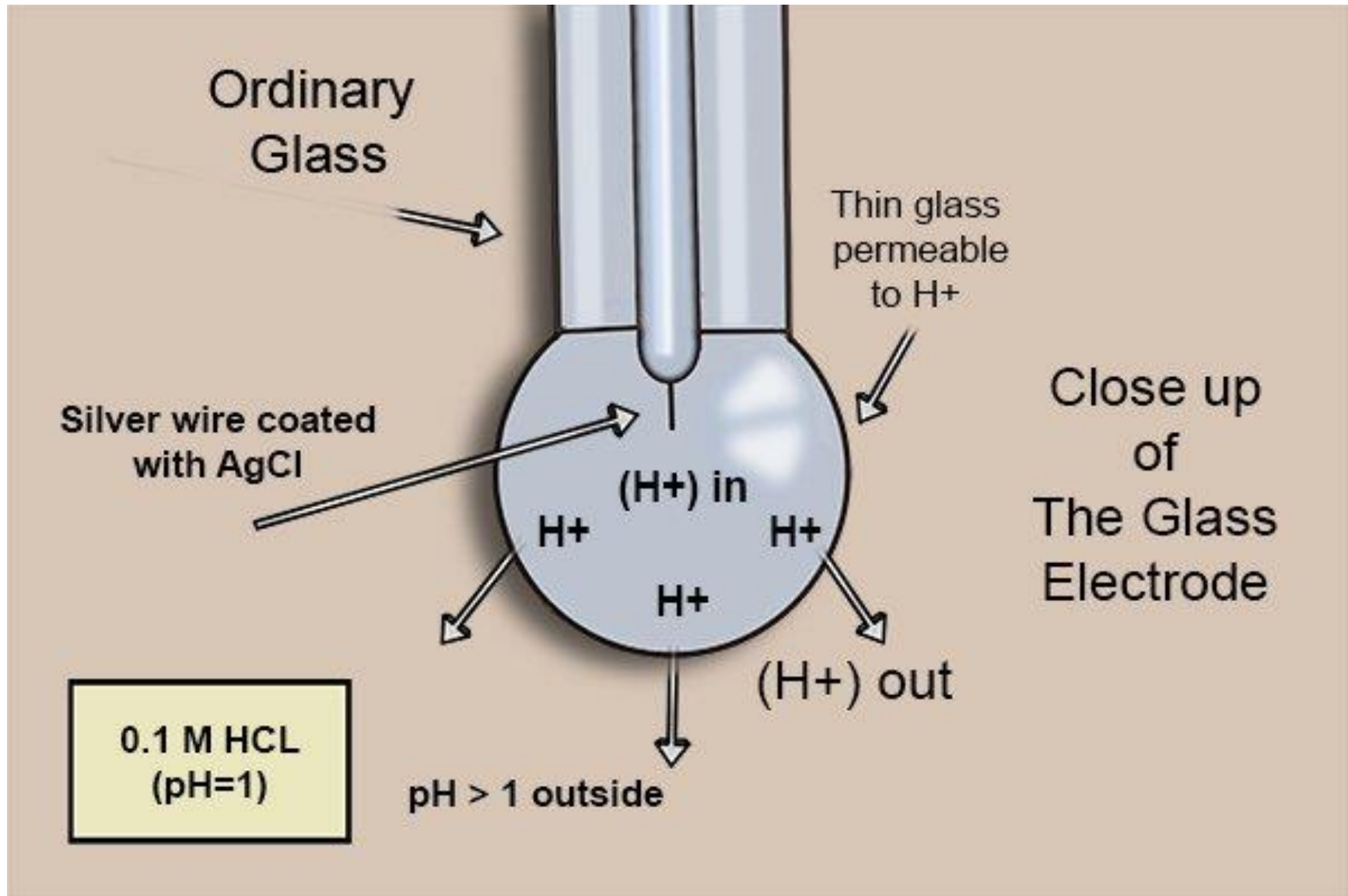
Теорија на мембранскиот потенцијал кај т.н. Стаклени електроди

- Мора да биде потопена во вода кога се фабрикува стаклената мембрана.
- За време на овој процес, надворешната површина на мембраната на стаклото станува ХИДРАТИРАНА.
- притоа, Na^+ јоните се изменуваат со H^+ јони од растворот:
- H^+ јоните слободно се движат и се разменуваат со други јони



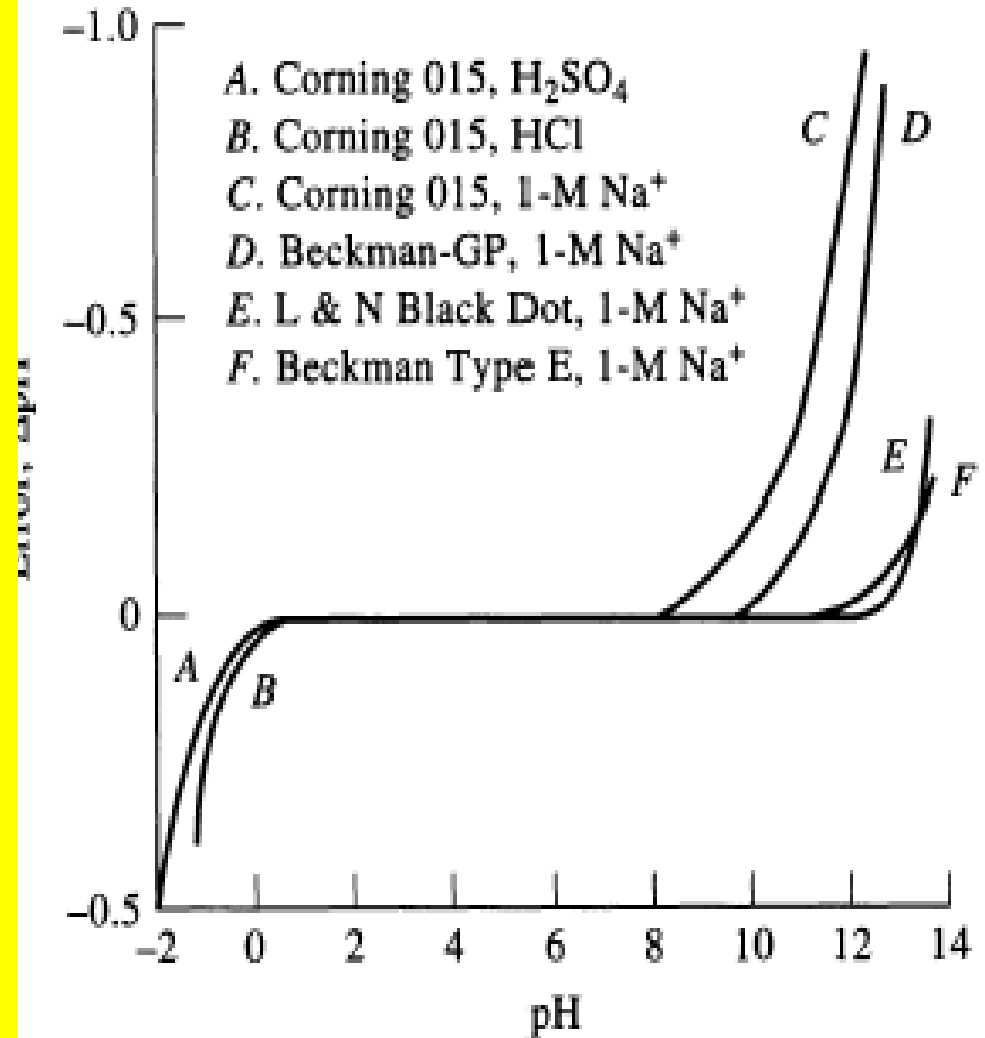
Полнежот бавно се пренесува со миграција на Na^+ низ стаклената мембрана

Потенцијалот е определен од концентрацијата на надворешните $[\text{H}^+]$ јони

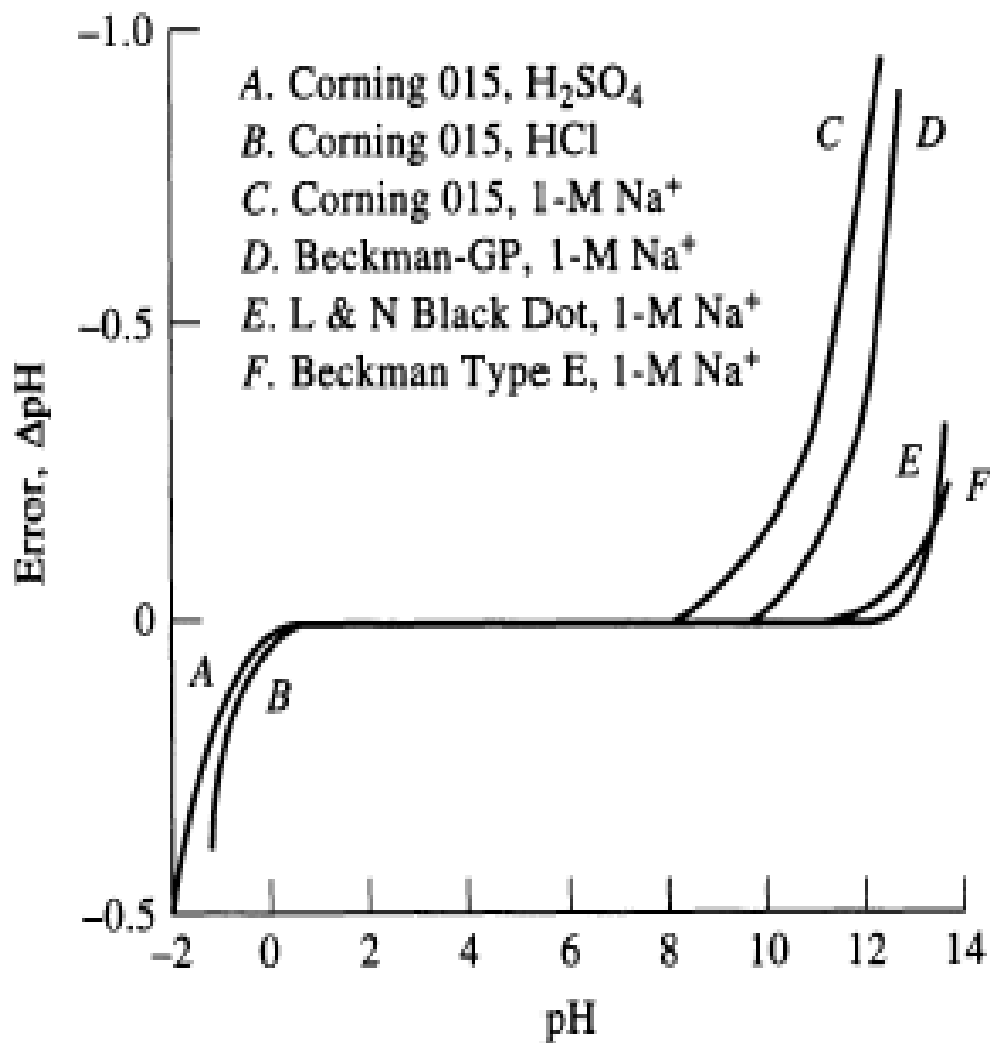


Алкална Грешка

- Се појавува при $\text{pH} > 9$
- Електродата реагира на H^+ и на алкални катјони
- C, D, E и F: измерените вредности се $<$ од вистинските вредности
 - Електродата е осетлива и на други катјони
- Показува повисоко pH при пониски концентрации на $[\text{Na}^+]$



КИСЕЛИНСКА ГРЕШКА



- Се појавува во силно кисели раствори при $\text{pH} < 0.5$
- pH отчитувањата се повисоки (криви A и B)
 - Се појавува ефект на заситување со H^+ при високи концентрации на H^+ јоните во раствор

Коефициент на селективност

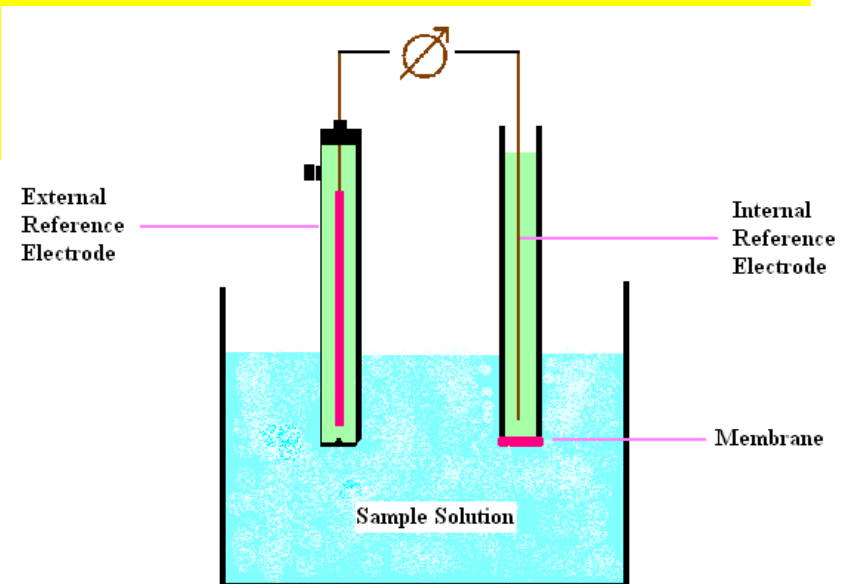
- НЕ ПОСТОИ ЕЛЕКТРОДА што е сензитивна САМО и САМО на еден јон.
 - Пример, стаклената pH електрода е селективна, но и таа е осетлива покрај на H⁺ јони, исто така и на високи концентрации на јони на Na⁺.
- Ако на дадена електрода се мери некој јон „А,, во присуство на некој друг јон „Х,, на кој таа електрода е исто така осетлива, **коефициентот на селективност** се дефинира како.

$$k_{A,X} = \frac{\text{response to } X}{\text{response to } A}$$

- КОЛКУ ПОМАЛА Е ВРЕДНОСТА НА ОВОЈ КОЕФИЦИЕНТ НСА СЕЛЕКТИВНОСТ, толку помалку јонот Х интерферира во определувањето на јонот што сакаме да го определиме „А,,.

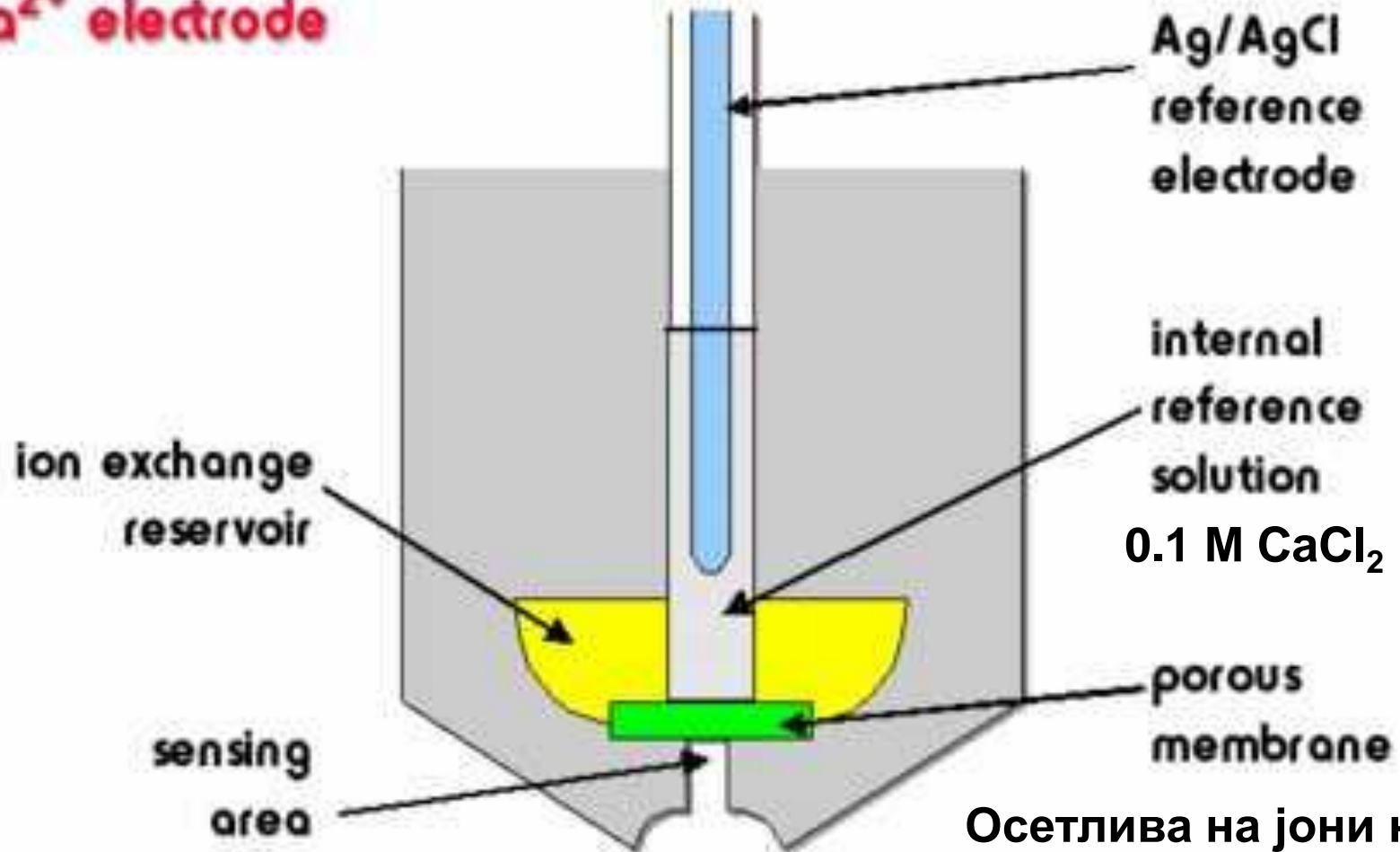
Електроди базирани на течни мембрани

- Слични се на рН стаклените електроди, со таа разлика што **МЕМБРАНАТА Е НЕКОЈ ОРГАНСКИ ПОЛИМЕР** што е заситен со некој течен разменувач на јони
- Најчесто се користи за определување на некои **ПОЛИВАЛЕНТНИ ЈОНИ**



Електроди со ТЕЧНИ МЕМБРАНИ

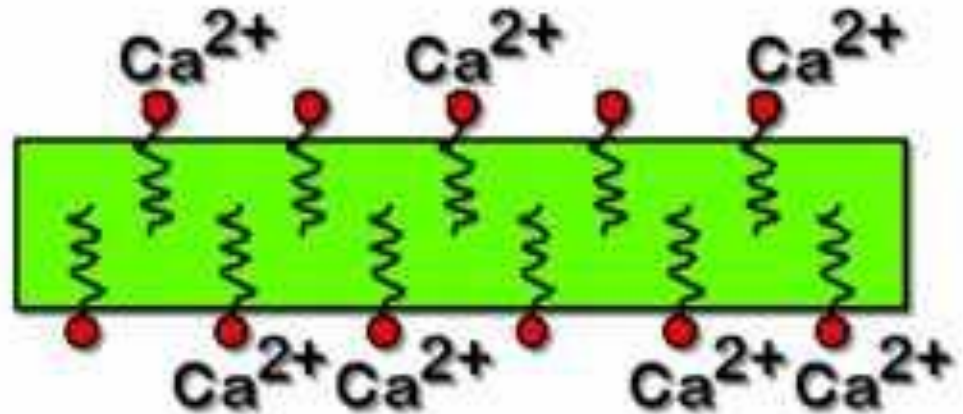
Ca²⁺ electrode



Електроди со ТЕЧНИ МЕМБРАНИ

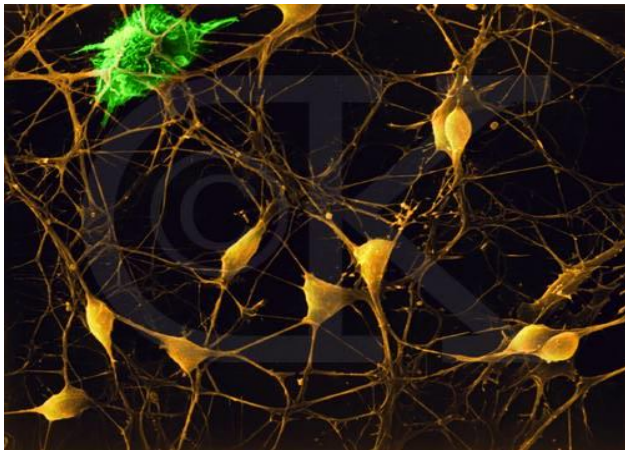
**The reservoir forces exchanger into the membrane.
The exchanger forms complexes with the species
of interest.**

**The results in a
concentration
difference and a
resulting ΔV that
we can measure.**



Карактеристики на течно мембранска Ca^{+2} индикаторска електрода

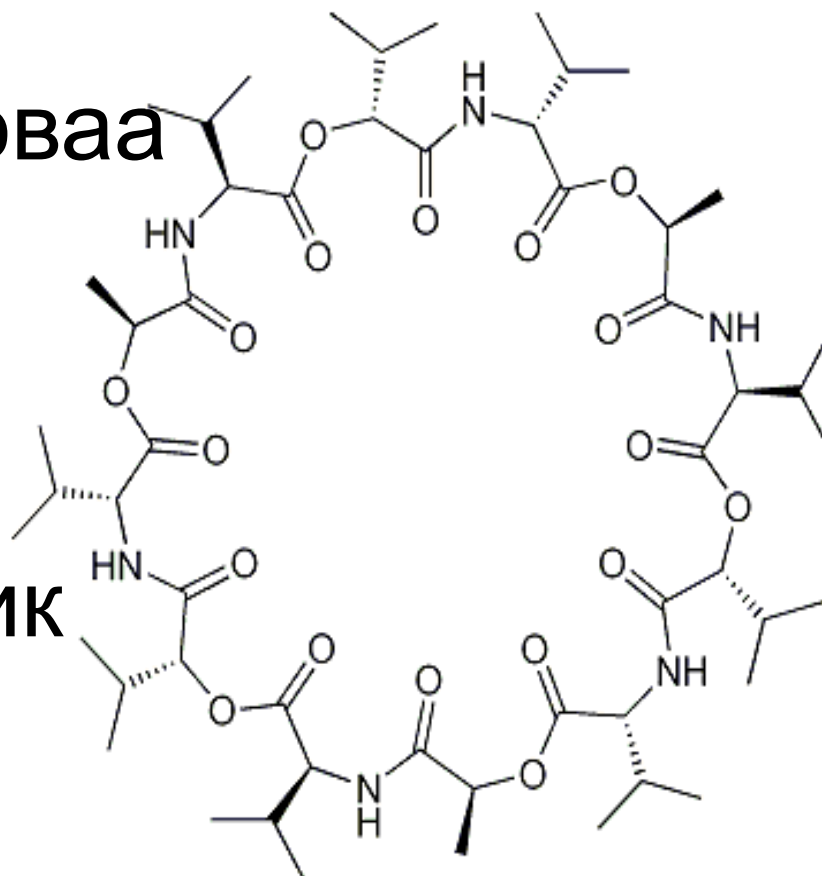
- Висока осетливост
- Ниска граница на детекција LOD
- Работи во рН регион: 5.5 – 11
- Важна за физиолошки процеси



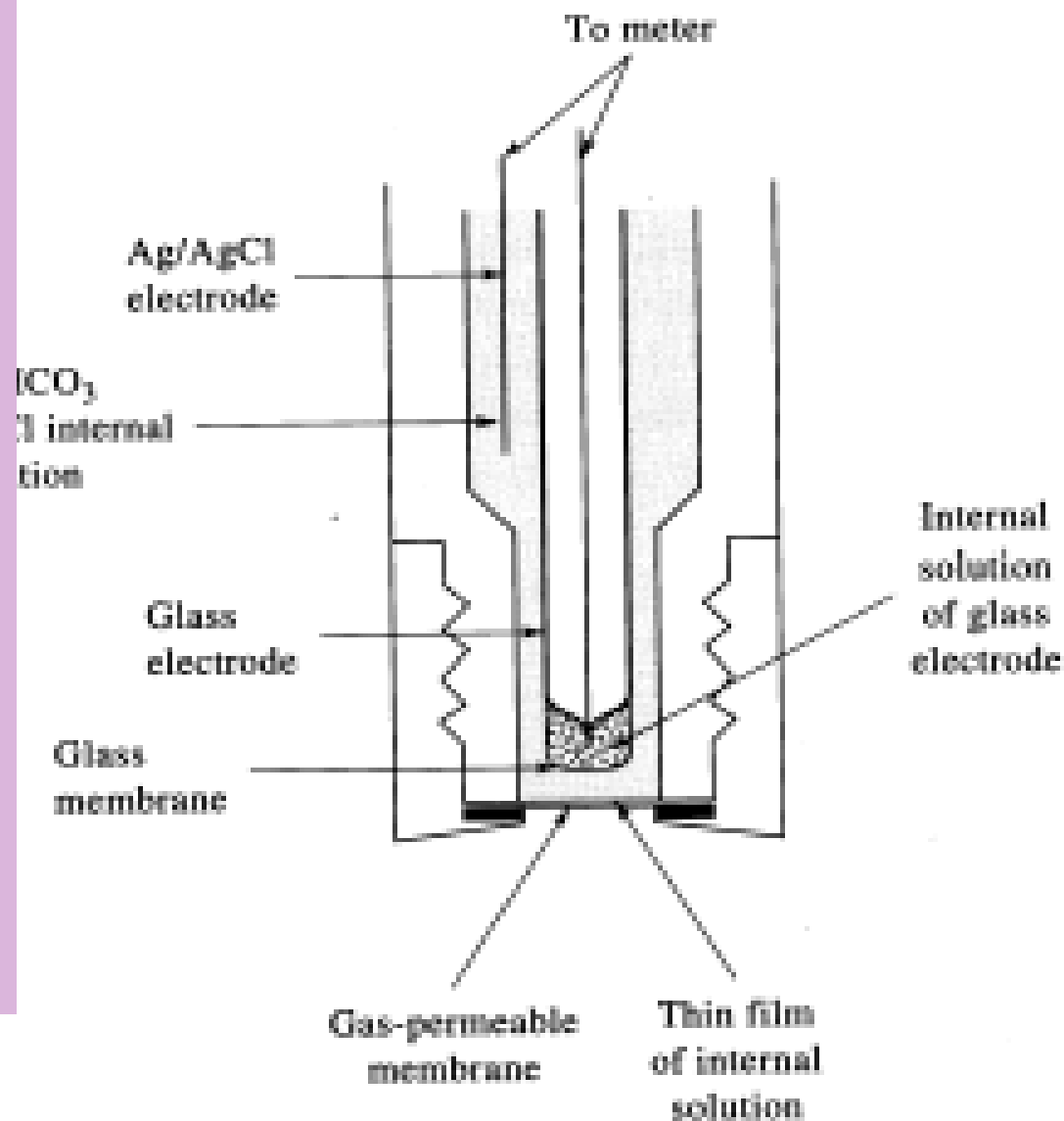
K⁺-селективна електрода

- Сензитивната мембрана кај оваа електрода се

Состои од valinomycin,
што е антибиотик



Електрод
и што се
осетливи
на
одреден
и
ГАСОВИ



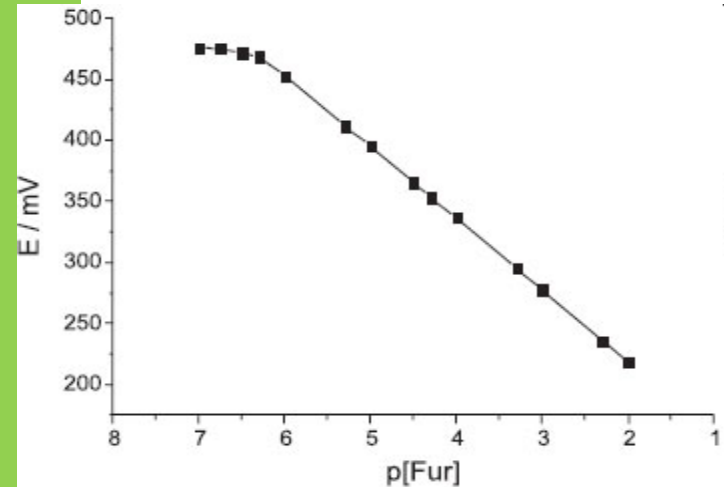
ДИРЕКТНА ПОТЕНЦИОМЕТРИЈА

- Е брза и лесна метода за определување на содржина на некои катјони и анјони

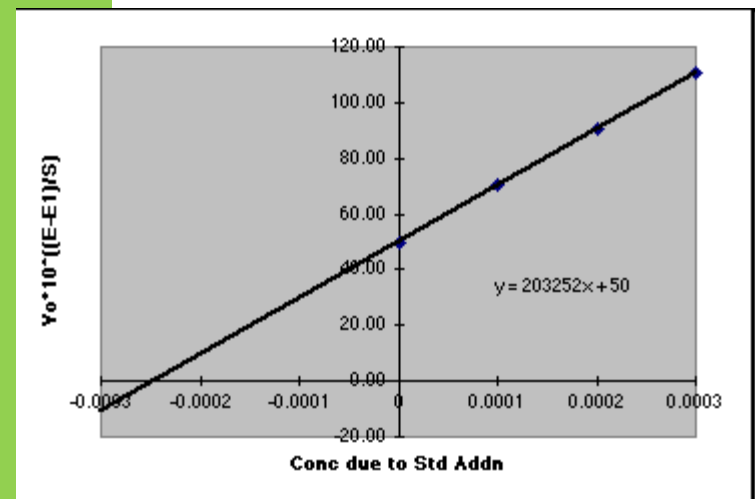


Потенциометриски мерења

1. Прво направи
КАЛИБРАЦИЈА со
стандарден раствор



2. Потоа од т.н.
Калибрациона крива
Преку мерење на
потенцијалот може да се
определи содржината на
непознат јон



Некои апликации на рН електродата

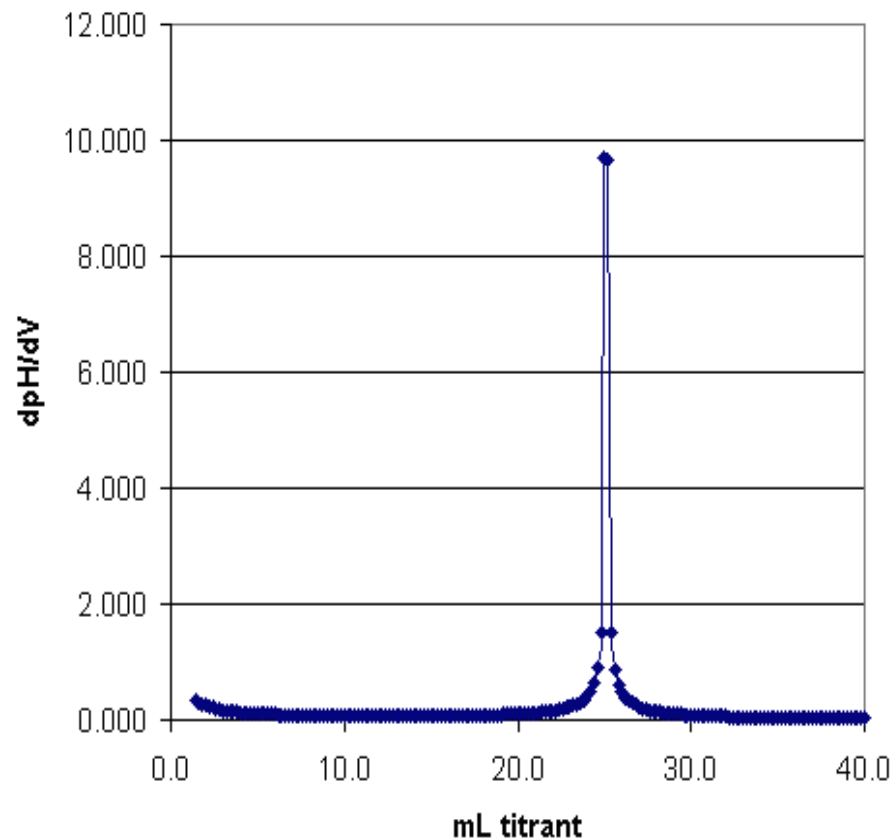
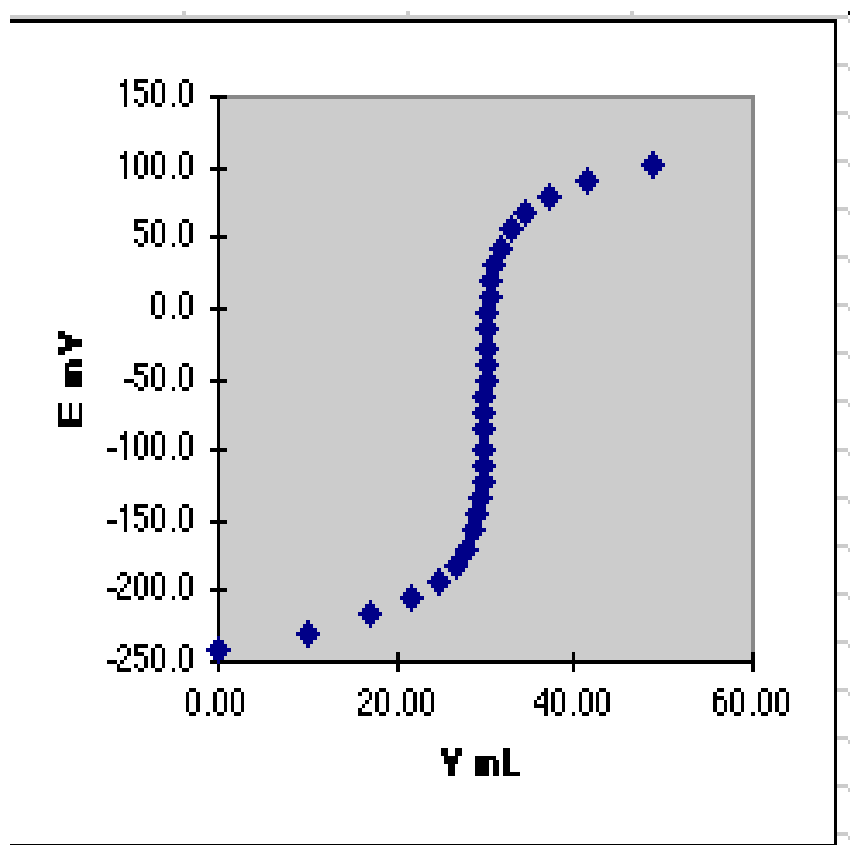
- Само една капка раствор е потребна
- За откривање на кариес
- Потење на кожа
- рН во живи клетки
- Киселини во стомак
-



Потенциометриски титрации

- Кај овие титрации се мери потенцијалот на дадена индикаторска електрода како функција од волуменот на додадениот ТитранТ
- Поточна е од другите волуметриски методи
- Може да се автоматизира
- АМА ТРАЕ ПОДОЛГО!!!

Криви на потенциометриски титрации



- Rubin Gulaboski**, Theoretical contribution towards understanding specific behaviour of “simple” protein-film reactions in square-wave voltammetry”, *Electroanalysis*, 31 (2019) 545-553.
- V. Mirceski, D. Guziejewski, L. Stojanov, **Rubin Gulaboski**, Differential Square-Wave Voltammetry, *Analytical Chemistry* 91 (2019) 14904-14910 <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.analchem.9b03035>.
- Rubin Gulaboski**, P. Kokoskarova, S. Petkovska, Time independent methodology to assess Michaelis Menten constant by exploring electrochemical-catalytic mechanism in protein-film cyclic staircase voltammetry, *Croat. Chem. Acta*, 91 (2018) 377-382.
- Rubin Gulaboski**, I. Bogeski, P. Kokoskarova, H. H. Haeri, S. Mitrev, M. Stefova, Marina, J. Stanoeva-Petreska, V. Markovski, V. Mirceski, M. Hoth, and R. Kappl, *New insights into the chemistry of Coenzyme Q-0: A voltammetric and spectroscopic study.* *Bioelectrochemistry* 111 (2016) 100-108.
- Rubin Gulaboski**, V. Markovski, and Z. Jihe, *Redox chemistry of coenzyme Q—a short overview of the voltammetric features.* *Journal of Solid State Electrochemistry* 20 (2016) 3229-3238.
- Haeri, Haleh H. I. Bogeski, **Rubin Gulaboski**, V. Mirceski, M. Hoth, and R. Kappl, *An EPR and DFT study on the primary radical formed in hydroxylation reactions of 2,6-dimethoxy-1,4-benzoquinone.* *Mol. Phys.* 114 (2016) 1856-1866.
- V. Mirceski, D. Guziejewski and **Rubin Gulaboski**, Electrode kinetics from a single square-wave voltammograms, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 34 (2015) 1-12.
- Rubin Gulaboski** and V. Mirceski, New aspects of the electrochemical-catalytic (EC') mechanism in square-wave voltammetry, *Electrochimica Acta*, 167 (2015) 219-225.

11. R. Gulaboski, S. Petkovska, A Time-Independent Approach to Evaluate the Kinetics of Enzyme-Substrate Reactions in Cyclic Staircase Voltammetry, ANALYTICAL & BIOANALYTICAL ELECTROCHEMISTRY 10 (5), 566-575

12. R. Gulaboski, I. Bogeski, P. Kokoskarova, H. H. Haeri, S. Mitrev, M. Stefova, Marina, J. Stanoeva-Petreska, V. Markovski, V. Mirceski, M. Hoth, and R. Kappl, New insights into the chemistry of Coenzyme Q-0: A voltammetric and spectroscopic study. Bioelectrochem. 111 (2016) 100-108.

13. R. Gulaboski, V. Markovski, and Z. Jihe, Redox chemistry of coenzyme Q—a short overview of the voltammetric features, J. Solid State Electrochem., 20 (2016) 3229-3238.

14. V. Mirceski, D. Guzijewski and R. Gulaboski, Electrode kinetics from a single square-wave voltammograms, Maced. J. Chem. Chem. Eng. 34 (2015) 1-12.

15. V. Mirceski, D. Guzijewski and R. Gulaboski, Electrode kinetics from a single square-wave voltammograms, Maced. J. Chem. Chem. Eng. 34 (2015) 1-12. 7. Gulaboski and V. Mirceski, New aspects of the electrochemical-catalytic (EC') mechanism in square-wave voltammetry, Electrochim. Acta, 167 (2015) 219-225.

16. V. Mirceski, Valentin and R. Gulaboski, Recent achievements in square-wave voltammetry (a review). Maced. J. Chem. Chem. Eng. 33 (2014). 1-12.

17. V. Mirceski, R. Gulaboski, M. Lovric, I. Bogeski, R. Kappl and M. Hoth, Square-Wave Voltammetry: A Review on the Recent Progress, Electroanal. 25 (2013) 2411–2422.

18. R. Gulaboski, I. Bogeski, V. Mirčeski, S. Saul, B. Pasička, H. H. Haeri, M. Stefova, J. Petreska Stanoeva, S. Mitrev, M. Hoth and R. Kappl, "Hydroxylated derivatives of dimethoxy-1,4-benzoquinone as redox switchable earth-alkaline metal ligands and radical scavengers Sci. Reports, 3 (2013) 1-8.

19. V. Mirčeski and R. Gulaboski, "Surface Catalytic Mechanism in Square-Wave Voltammetry", *Electroanal.* **13** (2001) 1326-1334.
20. V. Mirčeski, R. Gulaboski and I. Kuzmanovski, "Mathcad-a Tool for Numerical Calculation of Square-Wave Voltammograms", *Bull. Chem. Technol. Macedonia*, **18** (1999) 57-64.
21. Scholz, F.; Schroeder U.; Gulaboski R. *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets* Springer Verlag, New York, pp. 1-269, 2005.
22. Gulaboski R. in *Electrochemical Dictionary*, A J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz (eds.) Springer, 2nd Edition in 2012.
23. I. Bogeski, R. Kappl, C. Kumerow, R. Gulaboski, M. Hoth and B. A. Niemeyer "Redox regulation of calcium ion channels: Chemical and physiological aspects, *Cell Calcium* **50** (2011) 407-423.
24. V. Mirceski, S. Komorsky Lovric, M. Lovric, *Square-wave voltammetry, Theory and Application*, Springer 2008 (F. Scholz, Ed.)
25. Rubin Gulaboski, Theoretical Contribution Towards Understanding Specific Behaviour of "Simple" Protein-film Reactions in Square-wave Voltammetry, *Electroanalysis* 2018, <https://doi.org/10.1002/elan.201800739>
26. R. Gulaboski, V. Mirčeski, M. Lovrić and I. Bogeski, "Theoretical study of a surface electrode reaction preceded by a homogeneous chemical reaction under conditions of square-wave voltammetry." *Electrochem. Commun.* **7** (2005) 515-522.
27. R. Gulaboski, V. Mirčeski, C. M. Pereira, M. N. D. S. Cordeiro, A. F Silva, F. Quentel, M. L'Her and M. Lovrić, "A comparative study of the anion transfer kinetics across a water/nitrobenzene interface by means of electrochemical impedance spectroscopy and square-wave voltammetry at thin organic film-modified electrodes." *Langmuir* **22** (2006) 3404-3412.
28. R. Gulaboski, C. M. Pereira. M. N. D. S. Cordeiro, I. Bogeski, E. Fereira, D. Ribeiro, M. Chirea and A. F. Silva, "Electrochemical study of ion transfer of acetylcholine across the interface of water and a lipid-modified 1,2-dichloroethane " *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 12549-12559.
29. F. Scholz and R. Gulaboski "Determining the Gibbs energy of ion transfer across water-organic liquid interfaces with three-phase electrodes ." *Chem. Phys. Chem.*, **6** (2005) 1-13.
30. R. Gulaboski, V. Mirčeski, Š. Komorsky-Lovrić and M. Lovrić, "Square-Wave Voltammetry of Cathodic Stipping Reactions. Diagnostic Criteria, Redox Kinetic Measurements, and Analytical Applications", *Electroanal.* **16** (2004) 832-842.
31. V. Mirčeski and R. Gulaboski, "A Theoretical and Experimental Study of Two-Step Quasireversible Surface Reaction by Square-Wave Voltammetry" *Croat. Chem. Acta* **76** (2003) 37-48.
32. C Banks, R. Compton, *Understanding Voltammetry*, 2016, Oxford.

33. **R. Gulaboski**, F Borges, CM Pereira, M Cordeiro, J Garrido, AF Silva, Voltammetric insights in the transfer of ionizable drugs across biomimetic membranes-Recent achievements *Combinatorial chemistry & high throughput screening* 10 (2007), 514-526.

34. **R Gulaboski**, K Caban, Z Stojek, F Scholz, The determination of the standard Gibbs energies of ion transfer between water and heavy water by using the three-phase electrode approach, *Electrochemistry communications* 6 (2004), 215-218.

35. V Mirceski, **R Gulaboski**, Simple Electrochemical Method for Deposition and Voltammetric Inspection of Silver Particles at the Liquid- Liquid Interface of a Thin-Film Electrode, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), 2812-2820

36. **R Gulaboski**, V Markovski, Z Jihe, Redox chemistry of coenzyme Q—a short overview of the voltammetric features, *Journal of Solid State Electrochemistry* 20 (2016), 3229-3238