

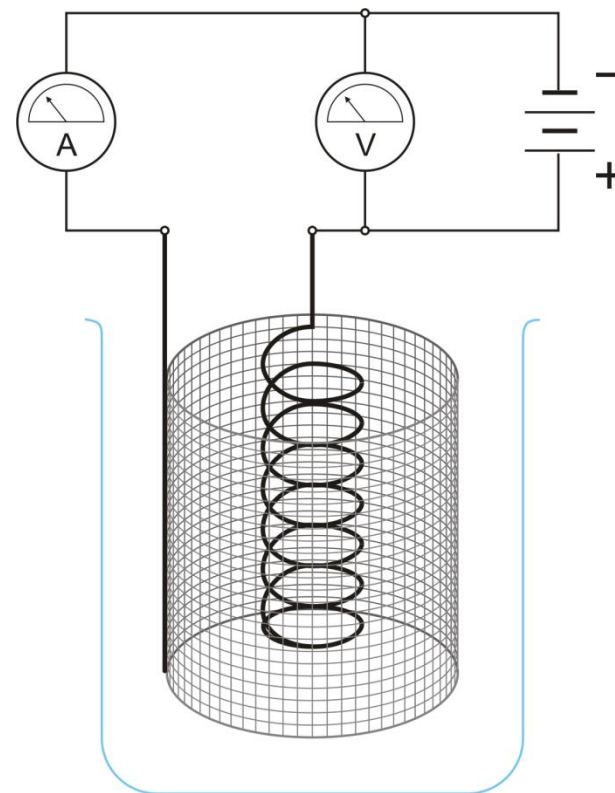
Coulometrie a amperometrie

Elektrogravimetrie

Úplná depozice kovu z roztoku. Rozdíl hmotností elektrody před a po depozici → hmotnost analytu v roztoku.

Velká plocha elektrody

Absolutní metoda



Coulometrie

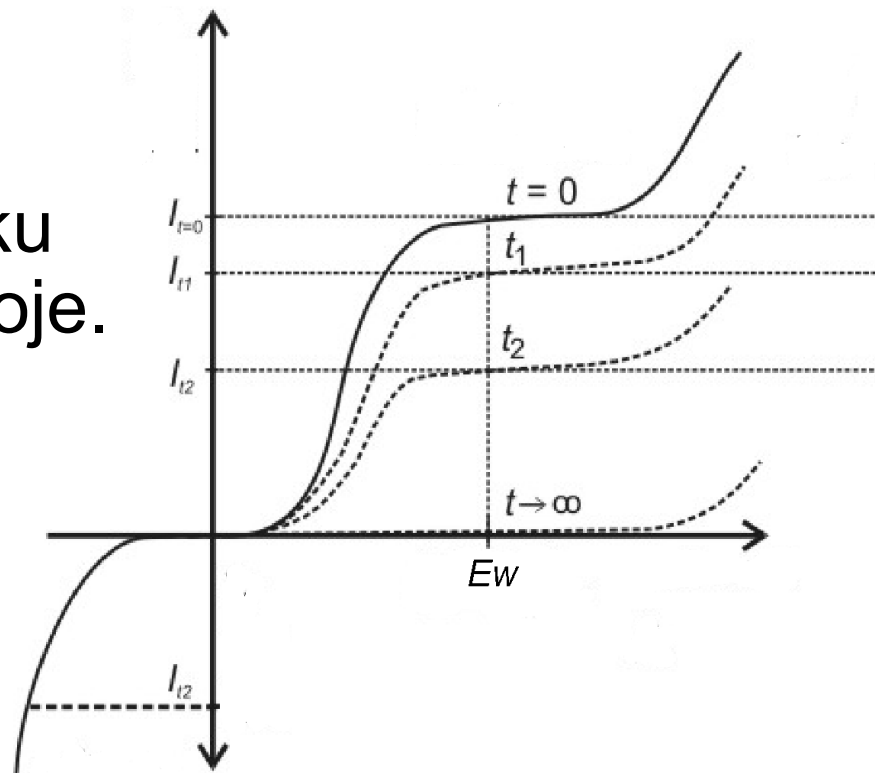
Faradayův zákon

$$I = Q/t = zFn$$

Množství analytu v roztoku je určeno z prošlého náboje.

Potenciostatické měření

Podobné elektrodové uspořádání jako u voltametrie, ale větší pracovní elektroda



Coulometrické titrace

Galvanostatické coulometrické měření – není užitečné pro přímé stanovení, ale může být využito pro generování sloučeniny, která reaguje s analytem.

Je nezbytné nezávislé určení bodu ekvivalence.

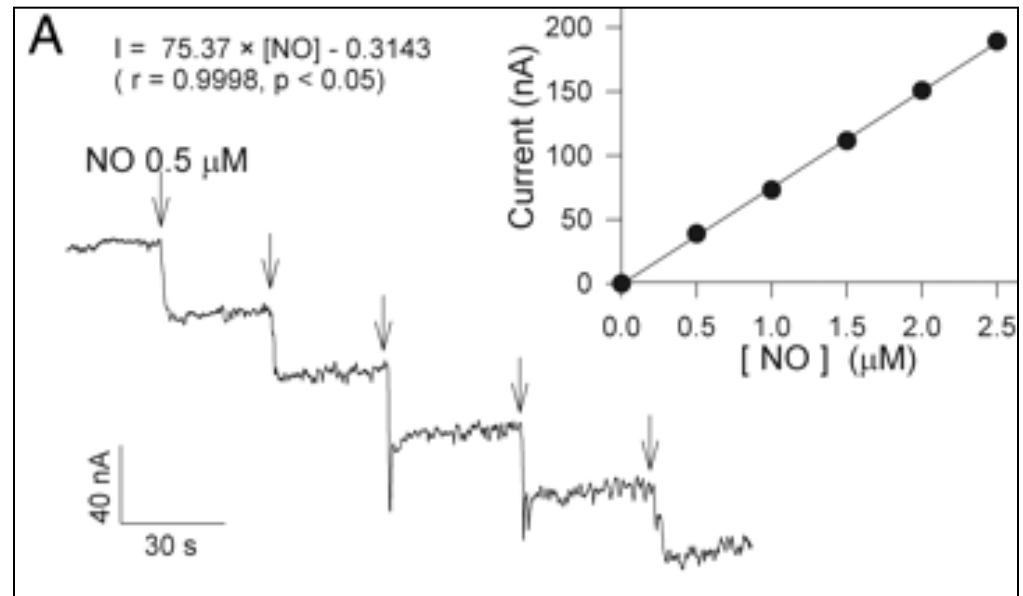
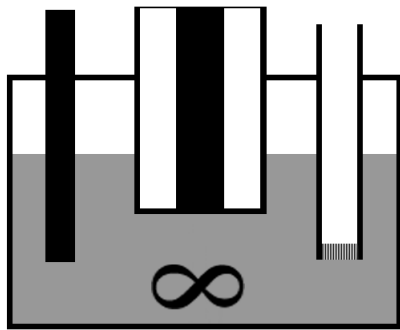
Titrace podle Karla Fischera – stanovení vody, jedno z nejčastěji prováděných stanovení – coulometrické generování jodu z jodidu



bipotenciometrická indikace konce titrace

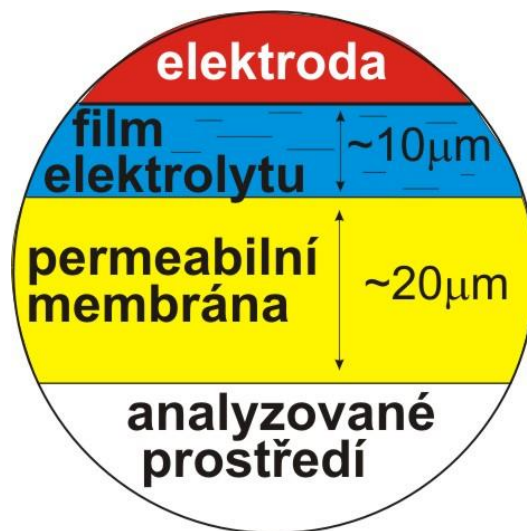
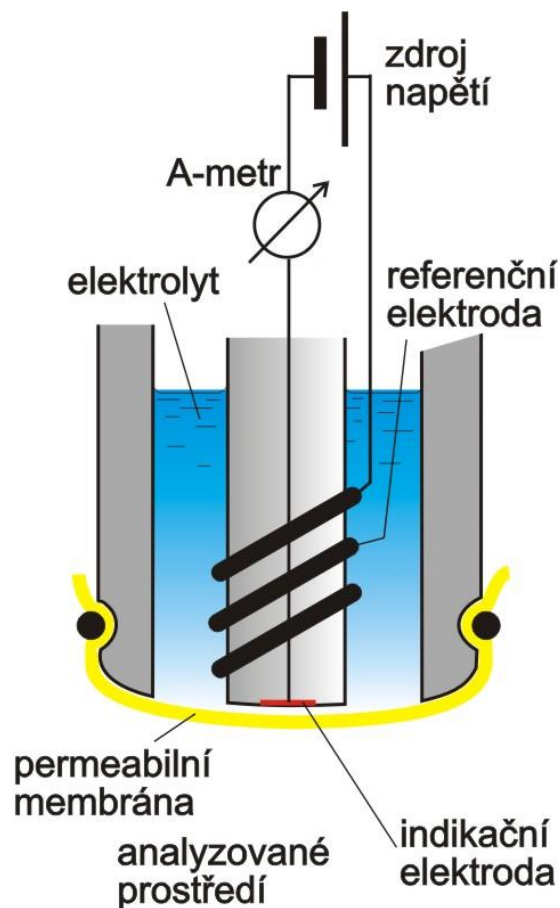
Amperometrie

- Vkládáme potenciál
- Měříme proud
- Mícháme

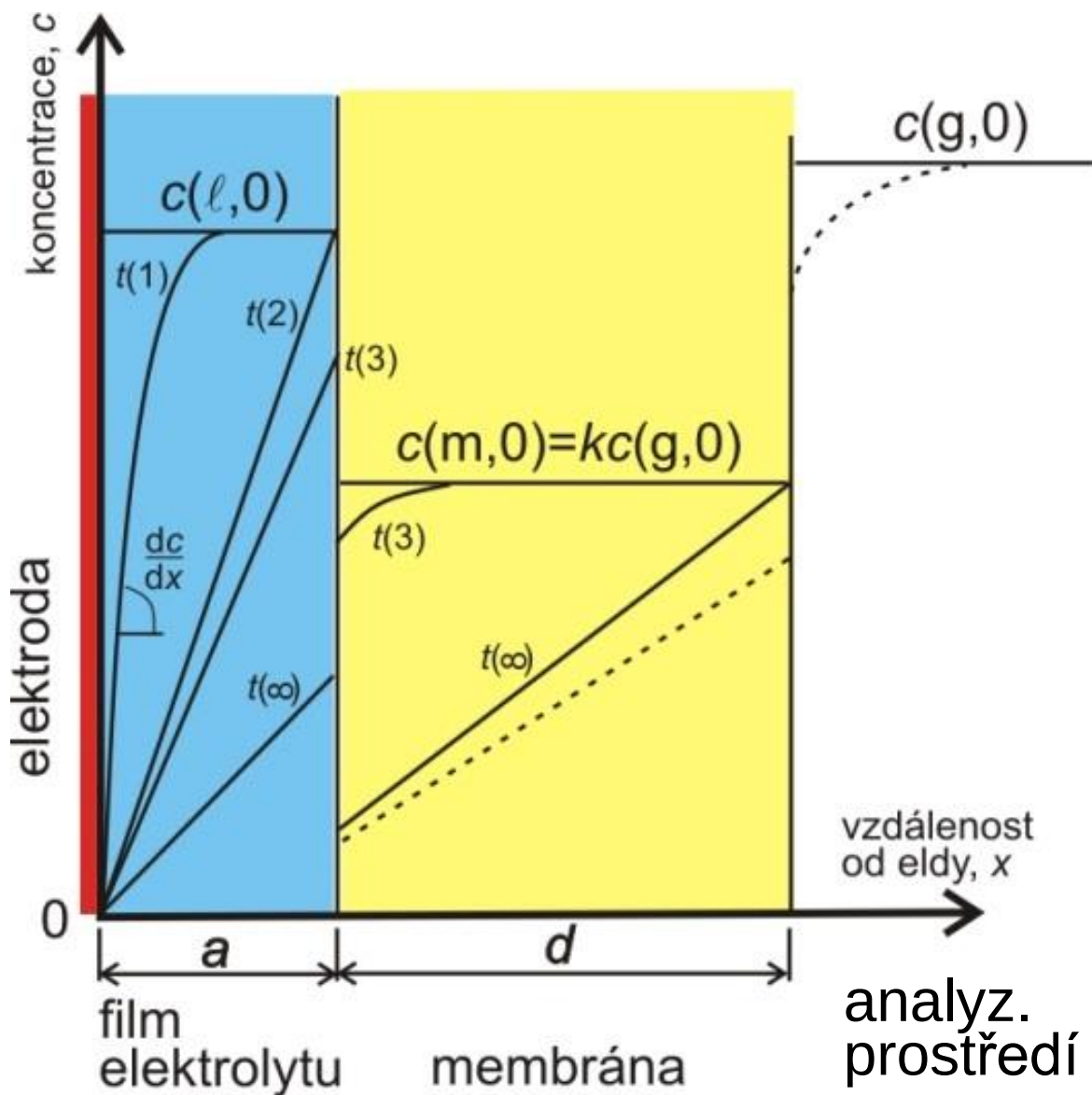


Proud je úměrný koncentraci látky, která podléhá elektrochemické reakci

Amperometrické sensory

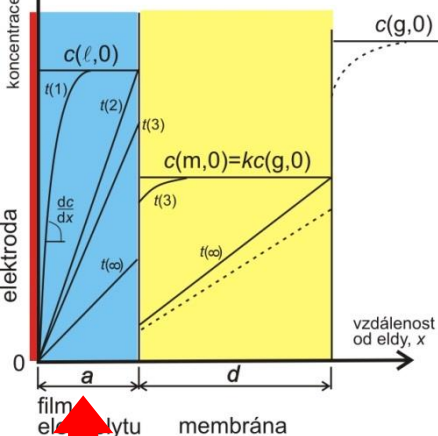


- **Clarkova elektroda** – kyslíkový senzor – membrána omezuje přístup dalších látek k elektrodě



**Rozložení
koncentrací v
ampérometrickém
membránovém
sensoru**

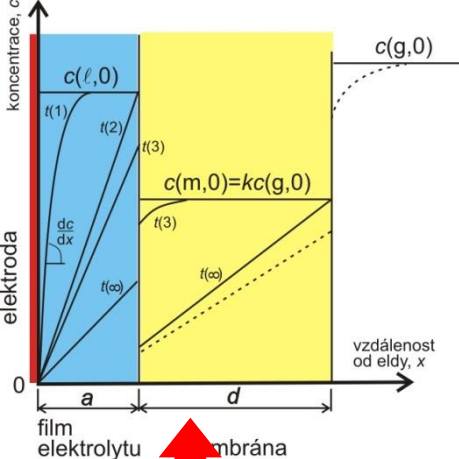
Způsoby měření kyslíku membránovým senzorem



a) krátké pulsy vloženého napětí, $t < a^2/D_1$,

proud závisí pouze na transportu filmem elytu.

- ☺ Konc. gradient je vysoký, vysoký je i proud, $I(t)=f(a, D_1)$.
- ☺ Nevyčerpává se analyt z analyz. prostředí.
- ☹ Proud s časem klesá.
- ☹ Vysoké nároky na udržení konstantní tloušťky filmu.



b) delší pulsy vloženého napětí, $a^2/D_1 < t < d^2/D_m$,

proud závisí především na transportu membránou,

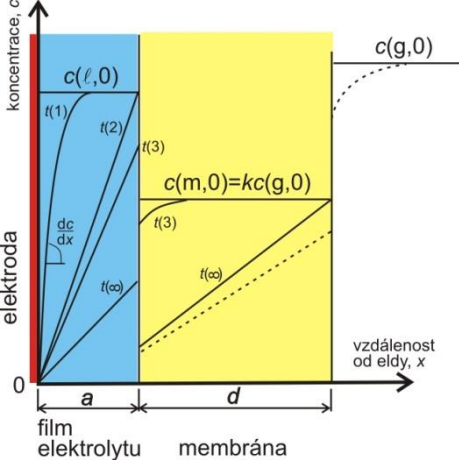
$$I(t) = f(d, D_m).$$

☺ Tloušťku membrány lze snadněji udržovat konstantní než tloušťku filmu elytu.

☺ V době mezi jednotlivými pulsy se analyt v membráně doplňuje z analyz. prostředí;

☹ Proud s časem klesá.

☹ Délku pulsu je nutno přesně řídit.

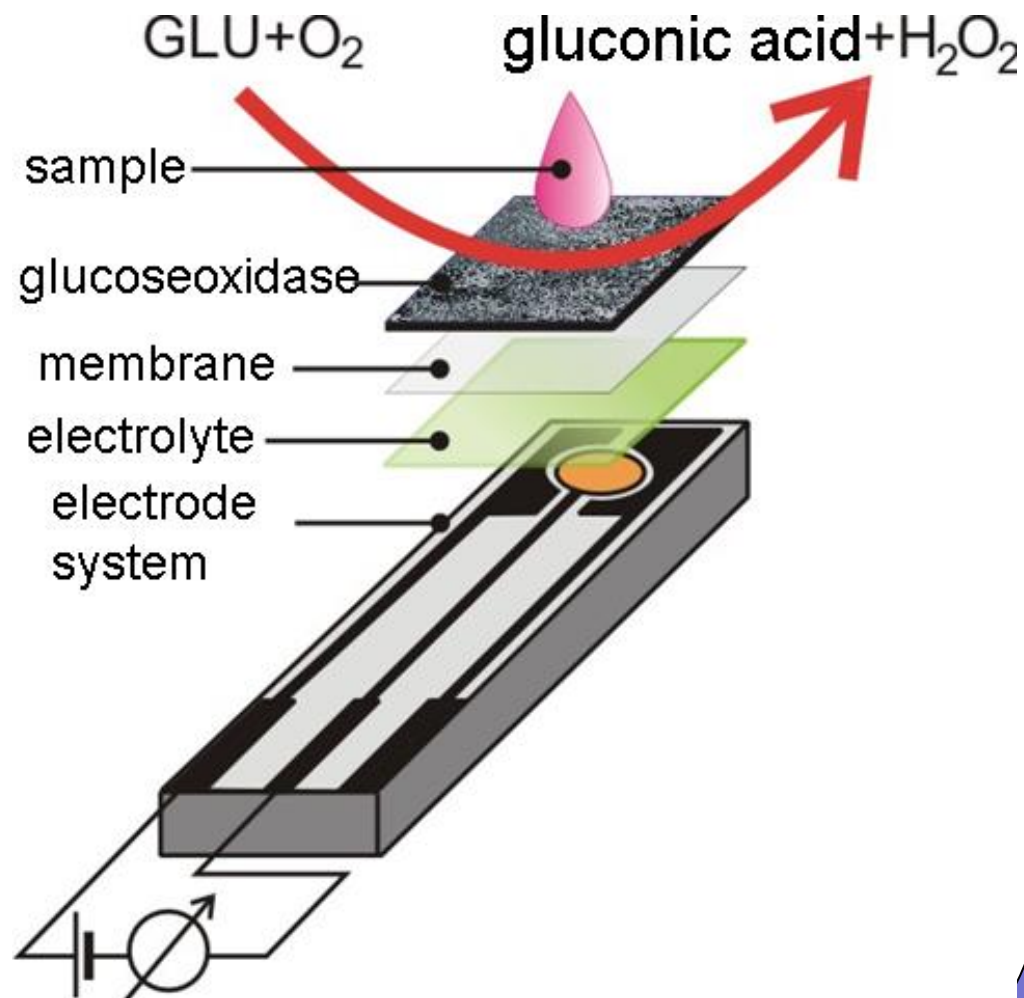


c) měření za stacionárních podmínek, $t > d^2/D_m$

- ☺ Experimentálně nejjednodušší uspořádání.
- ☹ vyčerpávání analytu z analyz. prostředí.

Amperometrické biosensory

K amperometrickému senzoru je přidána enzymová vrstva – enzymatická reakce generuje produkt, který je amperometricky stanoven
Senzory glukózy

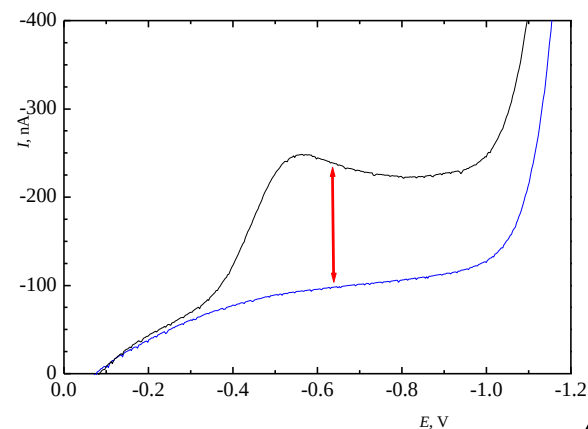
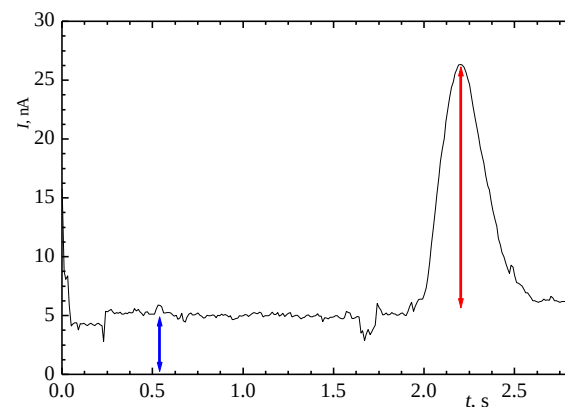
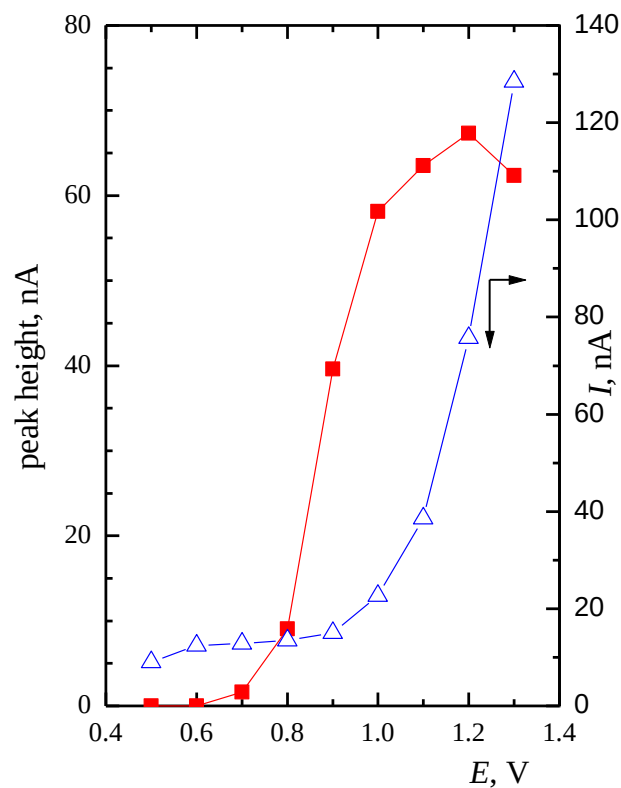


Amperometrická a coulometrická detekce

- Využití v průtokových metodách (HPLC, FIA, CZE)
- Rozdíl ve stupni disociace
 - Amperometrie – nízká účinnost, klesá se stoupající průtokovou rychlostí
 - Coulometrie – účinnost 100 % - velké elektrodové povrchy (pórézní elektrody) x vyšší proud pozadí

Vliv potenciálu

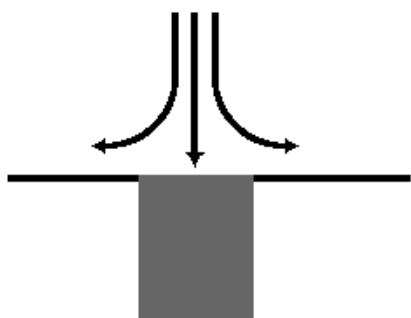
- Vhodný potenciál je vybírán na základě závislosti proudu píku na potenciálu



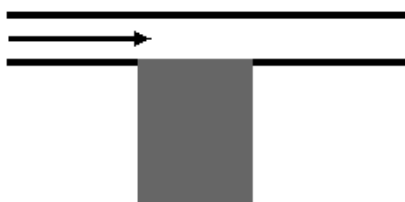
Optimální uspořádání elektrod

- Malý ohmický spád – RE blízko WE
- Rovnoměrná polarizace – CE rovnoběžně s WE
- Definovaná hydrodynamika
- CE (a RE) po proudu od WE nebo oddělené
- Malý objem

Hlavní detekční uspořádání



Wall-jet



Tenkovrstvý

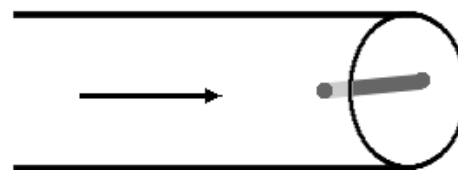


Tubulární



Cylindrický (paralelní tok)

Možné i jiné tvary elektrod (kónický, sférický)



Cylindrický (kolmý tok)

- Pórézní elektrody

Teoretický limitní proud

Tubulární elektroda

$$I = knF(DA/r)^{2/3}U^{1/3}c$$

Tenkovrstvá cela

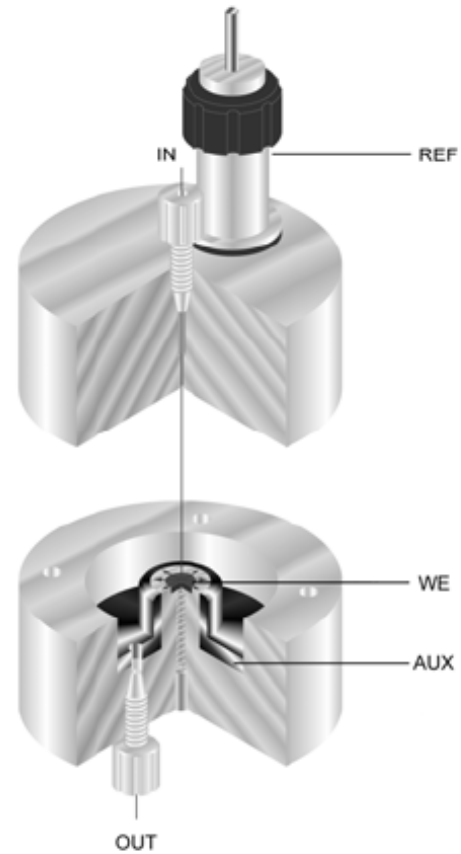
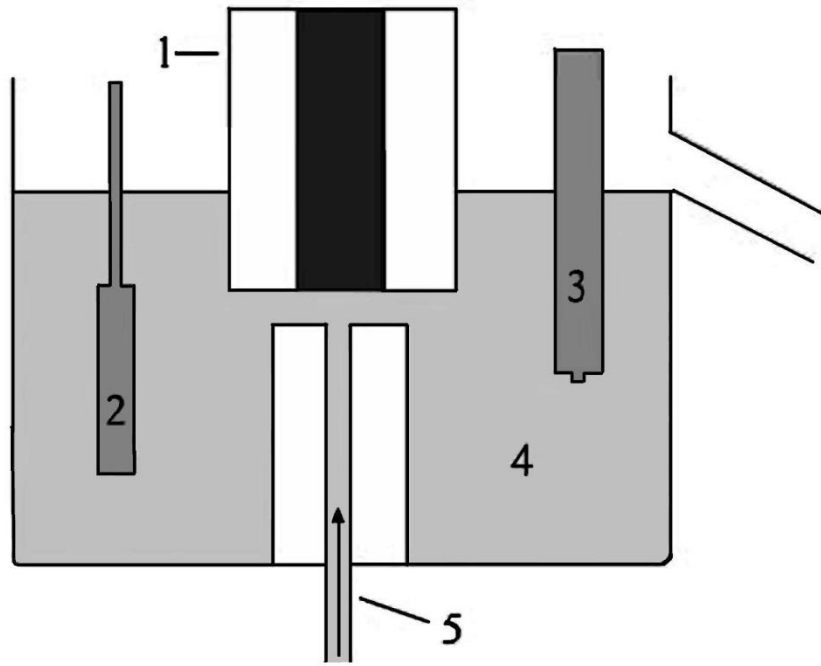
$$I = knF(DA/b)^{2/3}U^{1/3}c$$

Wall-jet cela

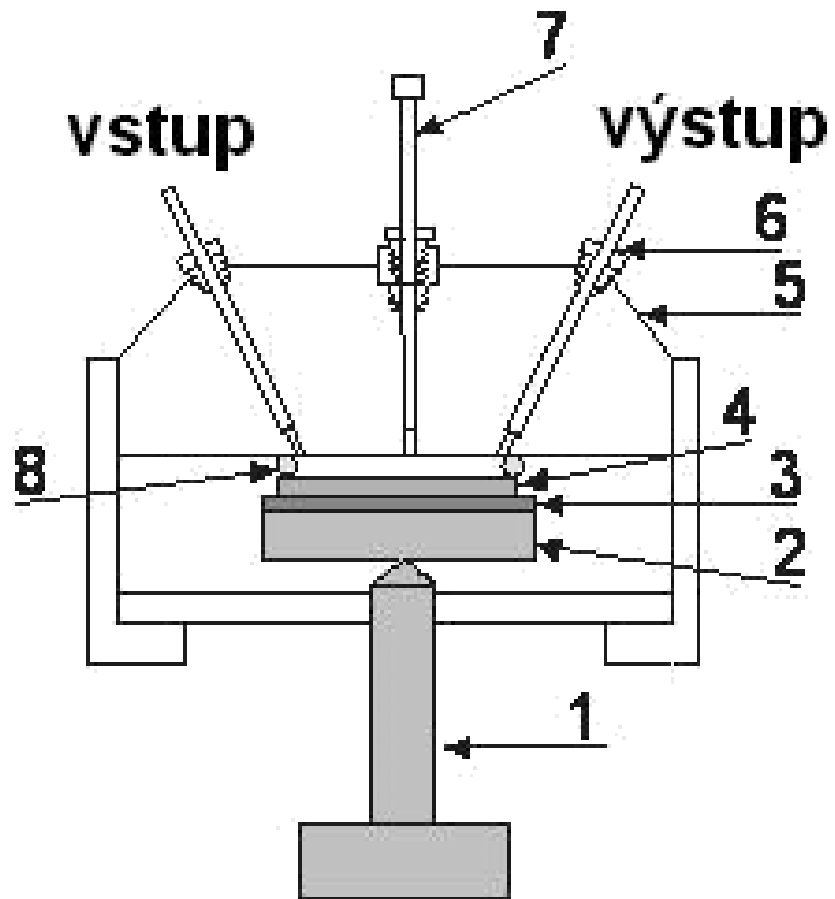
$$I = knFD^{2/3}v^{12/5}a^2A^{3/8}U^{3/4}c$$

(n – počet elektronů, F – Faradayova konstanta, D – difuzní koeficient, A – plocha elektrody, r – poloměr tubulární elektrody, U – průtoková rychlost, c – koncentrace, b – výška kanálu, v – kinematická viskozita, a – průměr vstupní kapiláry)

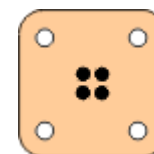
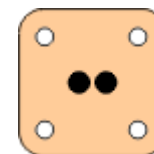
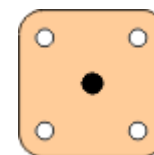
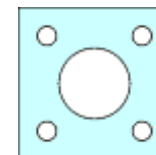
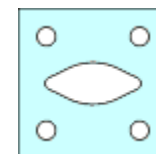
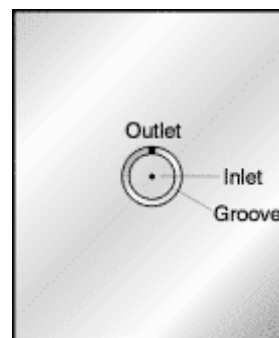
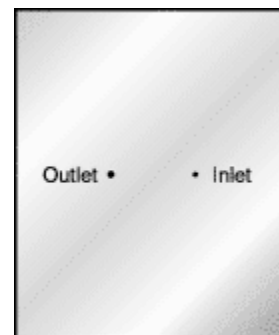
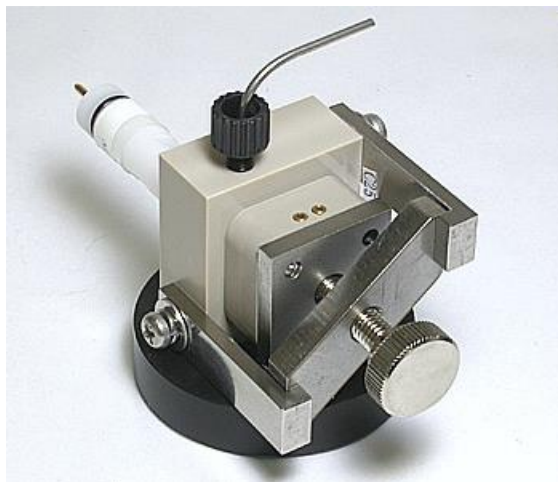
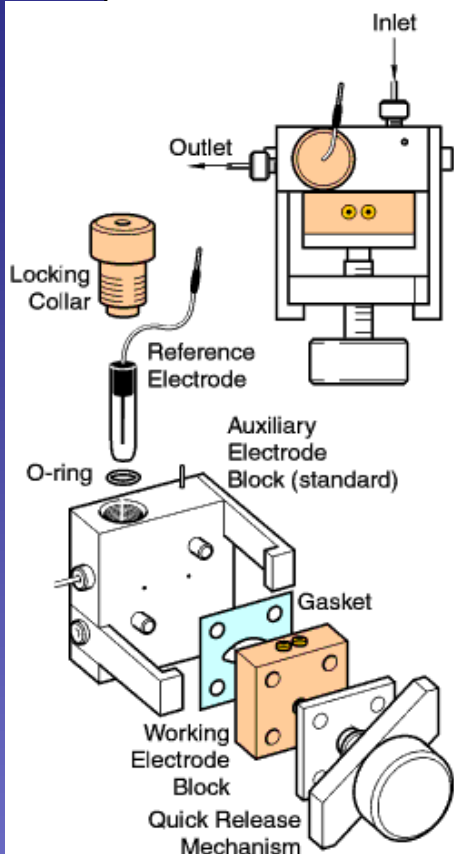
Wall-jet



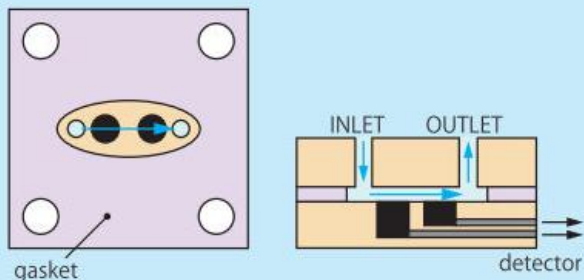
Thin-layer



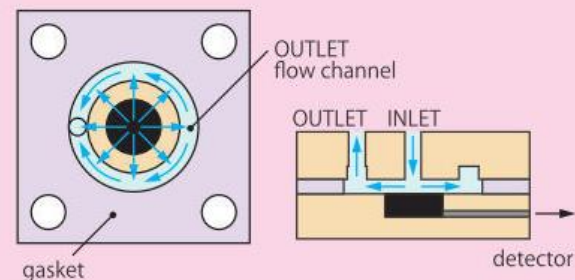
Další možné konstrukce



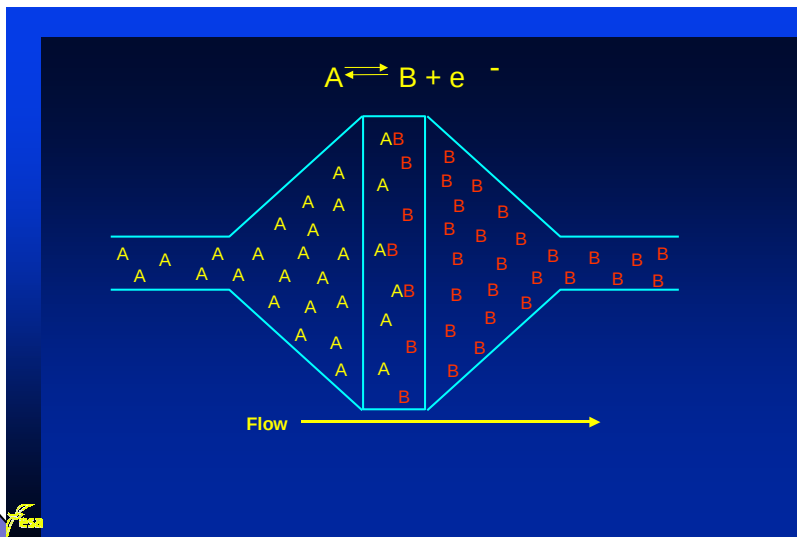
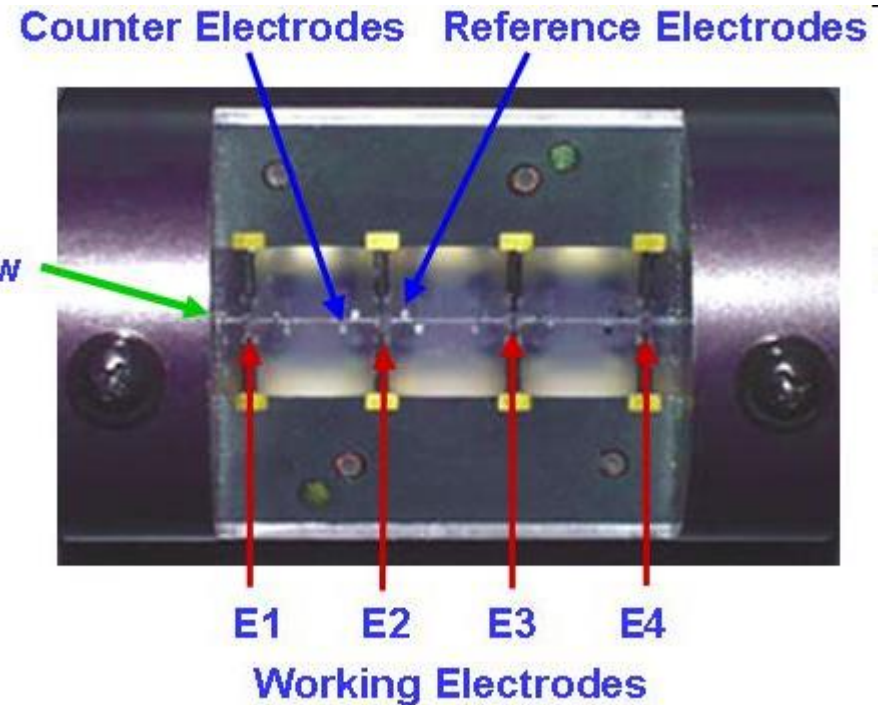
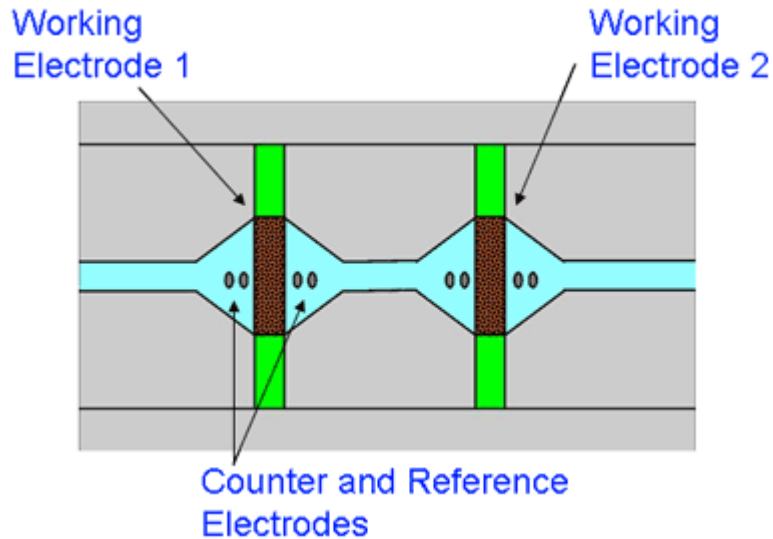
Schematic diagram of Cross flowcell



Schematic diagram of Radial flowcell

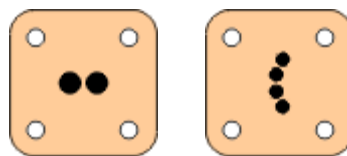


Coulometrické detektory

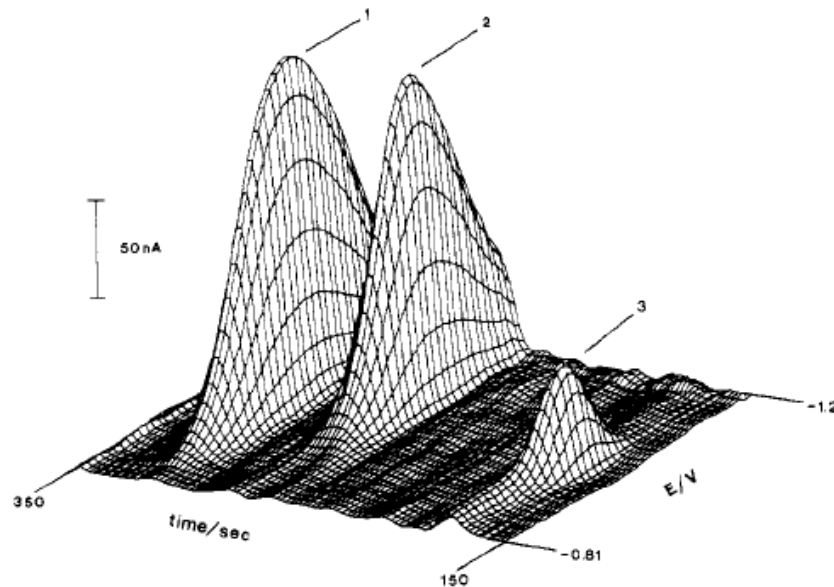


Dvoudimenzionální měření

- Sada elektrod – několik detekčních potenciálů

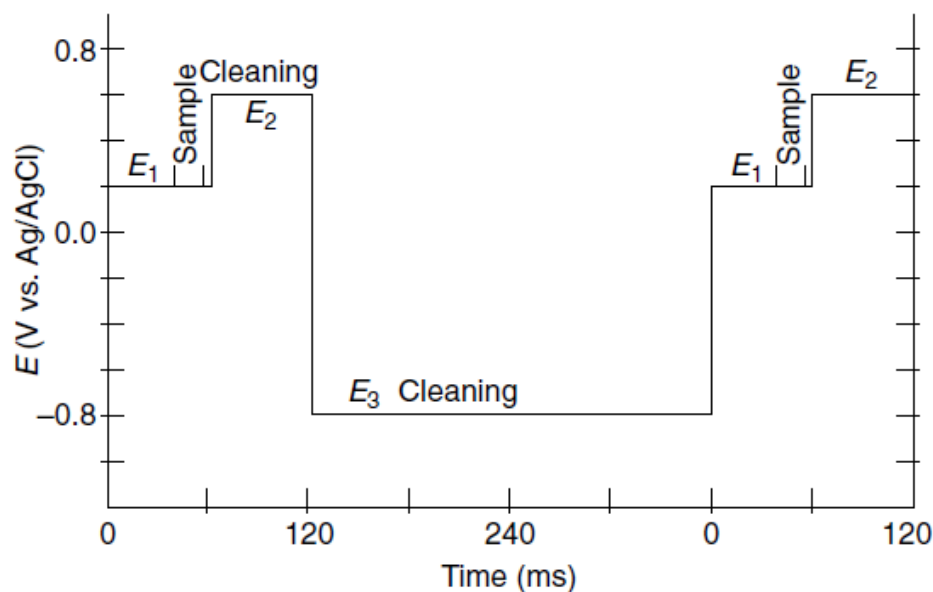


- Rychlé skenování potenciálového rozsahu



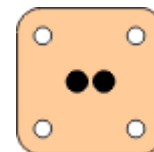
Pulsní amperometrická detekce

- Konstatní potenciál – pasivace elektrody
- PAD – rychlé střídání čistících pulsů a jednoho nebo více měřících potenciálů



Programované potenciály

- Kombinace elektrod v toku
 - Generování produktu + detekce
 - Odstranění interferent + detekce analytu



Elektroforéza a elektrochemická detekce

- Problémy způsobuje nutnost izolace separačního a detekčního napětí/proudu
 - Separace pomocí porézní spojky
 - „End-column detection“
 - úzké kapiláry,
 - nízká vodivost
 - > malý vliv

