

Elektrochemické metody

Petr Breinek

Měřené analyty

- pH, pCO₂, pO₂
- Na⁺, K⁺, Cl⁻
- Glukóza, laktát,...
- Ca²⁺, Mg²⁺, Li⁺, ...
- Čistota vody
- Metanefriny, katecholaminy, ...

Příklady měřených analytů a principů

(GEM® Premier™ 4000, IL,USA)

<i>Analyt</i>	<i>Princip</i>	<i>Analyt</i>	<i>Princip</i>
pH	potenciometrie	Cl⁻	potenciometrie
pCO₂	potenciometrie	Ca²⁺	potenciometrie
pO₂	amperometrie	Hct	konduktometrie
Na⁺	potenciometrie	Glukóza	amperometrie
K⁺	potenciometrie	Laktát	amperometrie

Měřené elektrické veličiny

- Napětí (potenciál, potenciální rozdíl)
- Proud
- Náboj
- Vodivost

ELEKTROANALYTICKÉ POSTUPY

Založené na redox reakci probíhající v elektrochemickém článku

Založené na měření elektrických vlastností roztoku

KONDUKTOMETRIE

Elektrochemickým článkem neprochází elektrický proud

POTENCIOMETRIE

Elektrochemickým článkem prochází elektrický proud

Obsah analytu se nemění

VOLTAMETRIE/Polarografie

AMPÉROMETRIE

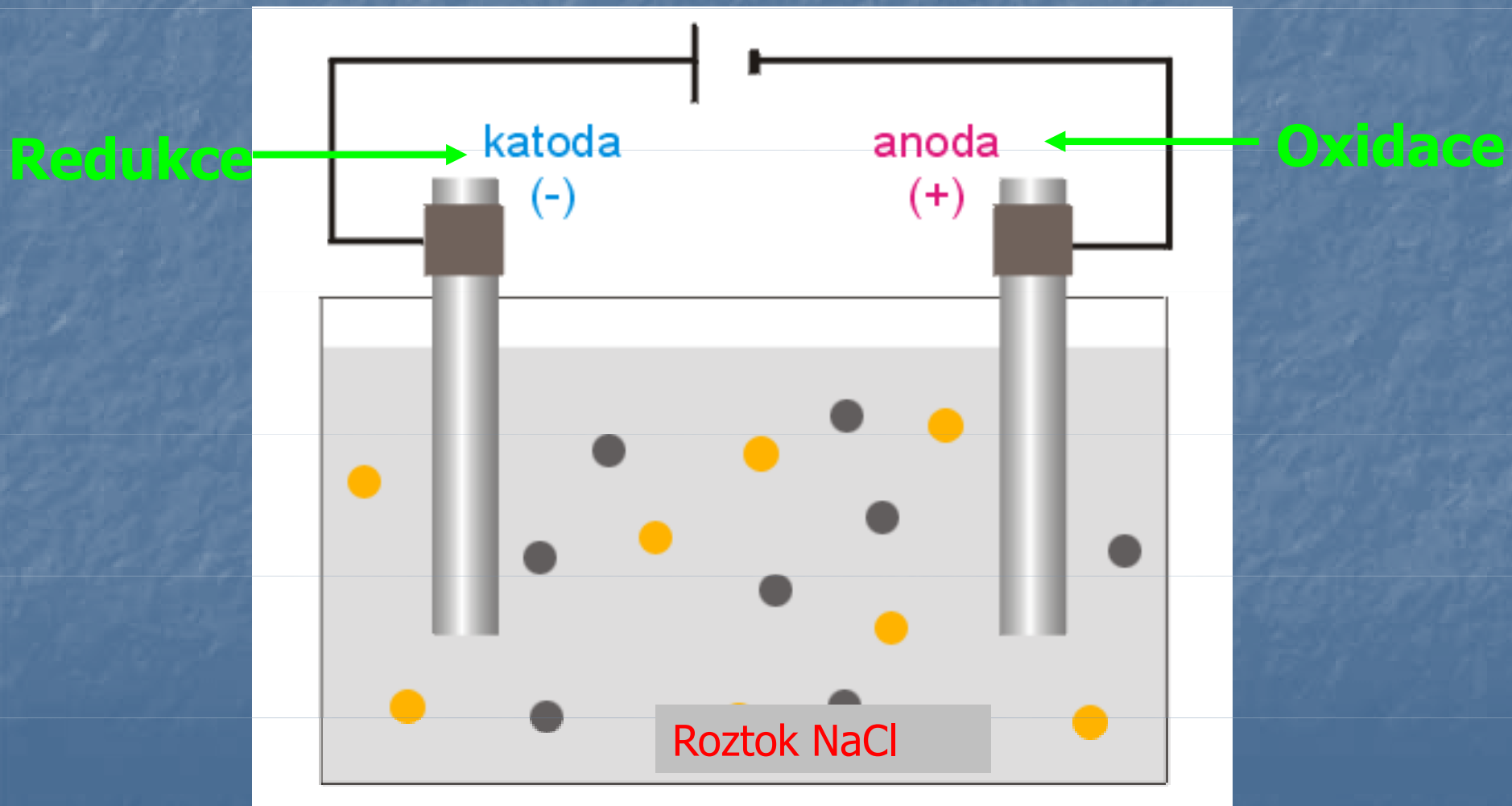
Analyt je přeměňován

COULOMETRIE

ELEKTROGRAVIMETRIE

Elektrolýza

Elektrolýza je děj probíhající na elektrodách při průchodu stejnosměrného elektrického proudu roztokem nebo taveninou. Je to redoxní reakce.



Oxidace a redukce

- **Oxidace** je děj, při kterém dochází ke zvyšování oxidačního čísla částice



- **Redukce** je děj, při kterém dochází ke snižování oxidačního čísla částice



Konduktometrie

Konduktometrie je elektroanalytická metoda, která umožňuje **měřením vodivosti** mezi dvěma elektrodami **stanovovat koncentraci rozpuštěných látek**.

Ohmův zákon

$$R = \frac{U}{I}$$

Vodivost (G) je reciproká hodnota odporu ($G = 1/R$)
Vodivost roztoků závisí na: složení roztoku a koncentraci

Jednotka: S (siemens)

Elektrický proud je úměrný vodivosti

Měrná vodivost

Jednotka: $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ (siemens/metr)

Použití: kontrola čistoty vody

destilovaná H_2O $1\mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$

H_2O pro HPLC $0,1\mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$

Měření měrné vodivosti

- ve vodivostní nádobce prostřednictvím dvou platinových elektrod
- vodivost závisí na koncentrací měřeného roztoku, na ploše a vzdálenosti elektrod
- ke kalibraci se obvykle užívá roztoků chloridu draselného (0,01 mol/l KCl; $t = +18^{\circ}\text{C}$; $0,1211 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$)
- aby při průchodu elektrického proudu roztokem nedocházelo současně k polarizaci elektrod (způsobuje zdánlivé zvýšení odporu) nebo k elektrolýze, vkládá se na elektrody střídavé napětí.

Měření vodivosti vody - kontrola čistoty



Coulometrie

Coulometrie je elektroanalytická metoda, při které se **měří velikost elektrického náboje** (coulomb) procházející mezi dvěma elektrodami.

Velikost elektrického náboje je přímo úměrná oxidaci nebo redukci stanovované látky na jedné z elektrod. Přenesený náboj je úměrný množství stanovované látky (Faradayův zákon)

$$Q = z \cdot a \cdot F$$

Q (množství přeneseného elektrického náboje)

z (počet přenesených elektronů při redox reakci)

a (množství stanovované látky v molech)

F (Faradayova konstanta, 96.487 coulomb/mol)

Příklad: Stanovení chloridů (coulometricky)

Anoda: Ag (přeměna/oxidace Ag na Ag⁺)

Katoda: Pt (redukce H⁺ na plynný vodík)

Konstantní proud (I): potom $Q = I \cdot t$

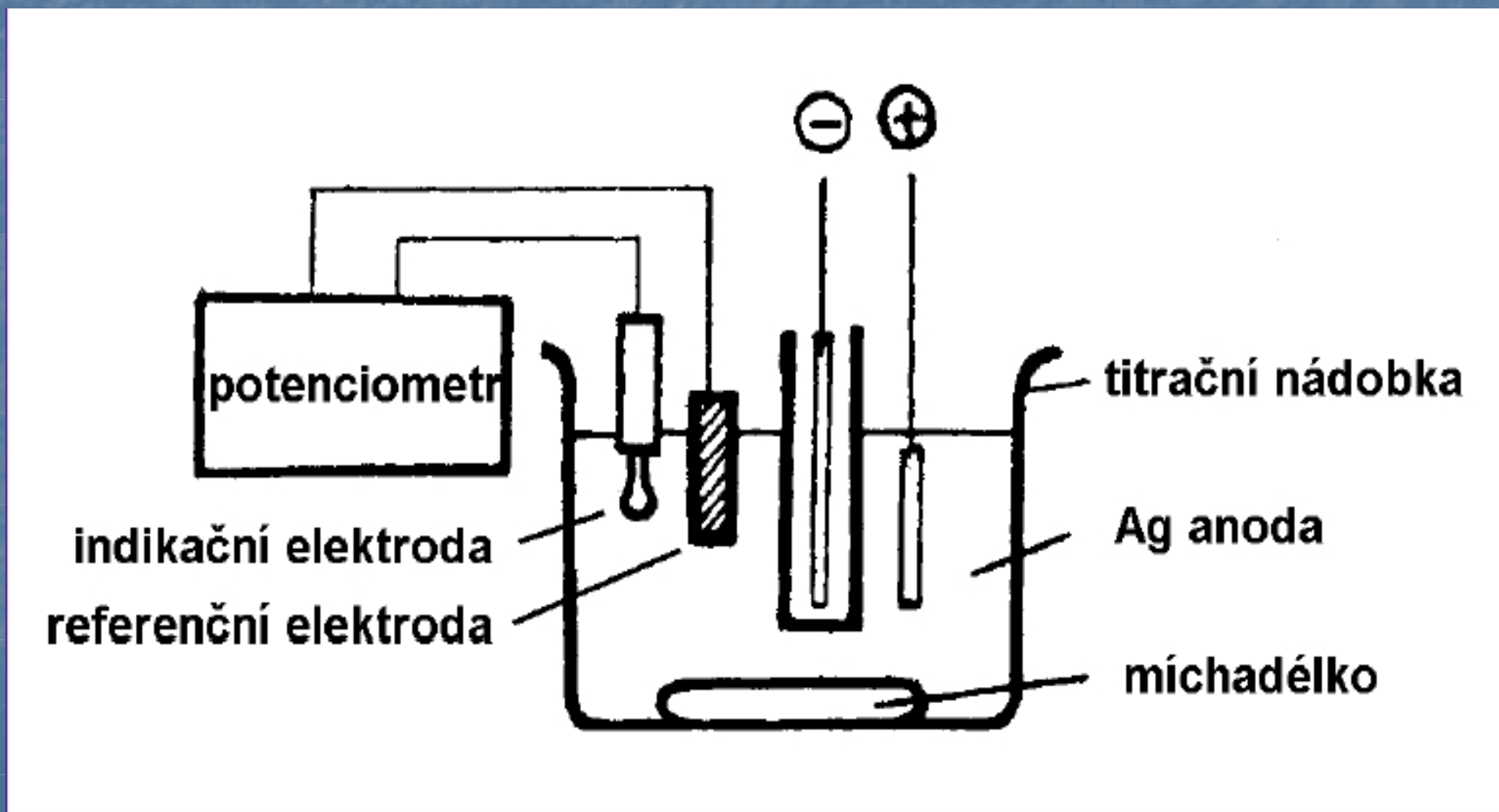
(coulomb = ampéry . čas)

Uvolněné Ag⁺ z anody reagují s Cl⁻ v analyzovaném vzorku za vzniku AgCl **(Ag⁺ + Cl⁻ → AgCl)**

V okamžiku, kdy jsou všechny Cl⁻ vázány v AgCl, dojde k prudkému nárůstu proudu způsobenému uvolněnými Ag⁺, titrace se zastaví.

Koncentrace Cl⁻ se vypočítá z doby titrace (času).

Chloridový titrátor- schema měření







Polarografie

Polarografie je elektrochemická analytická metoda založená na měření změn elektrického proudu (intenzity elektrického proudu) v roztoku s různými ionty při plynule se zvyšujícím napětím pomocí dvojice rtuťových elektrod.

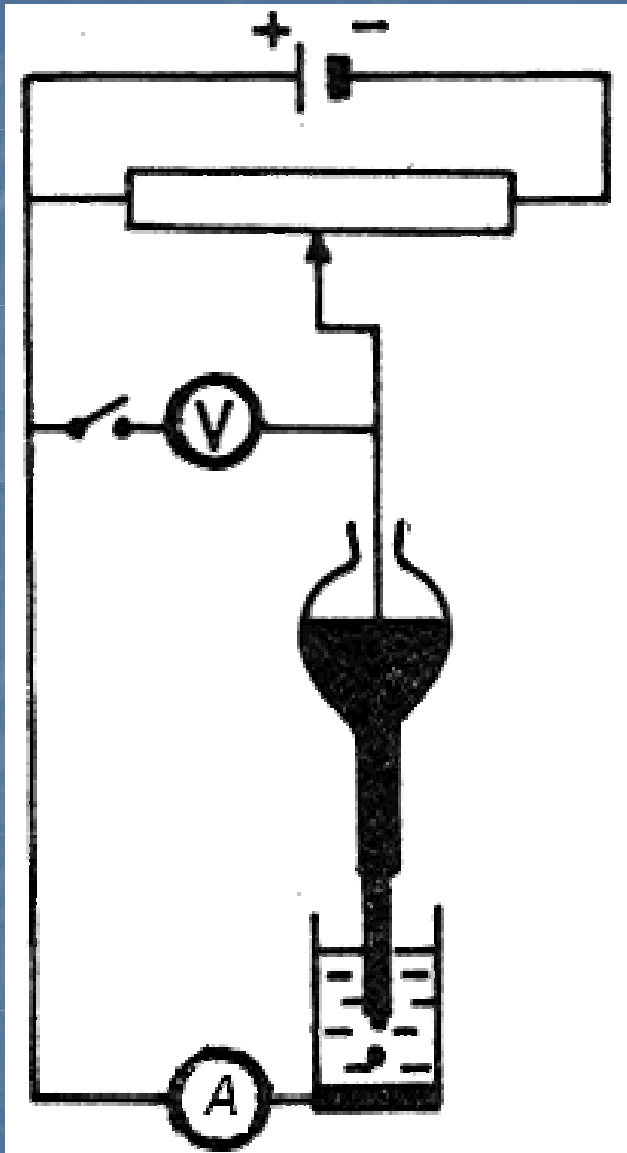
Indikační elektroda (kapková Hg elektroda, polarizovatelná = změna potenciálu vlivem proudu)
Hg - elektroda (vrstva Hg)

Prof. Ing. Jaroslav Heyrovský

objevitel polarografie

za svůj objev z roku 1922
obdržel v roce 1959 Nobelovu cenu



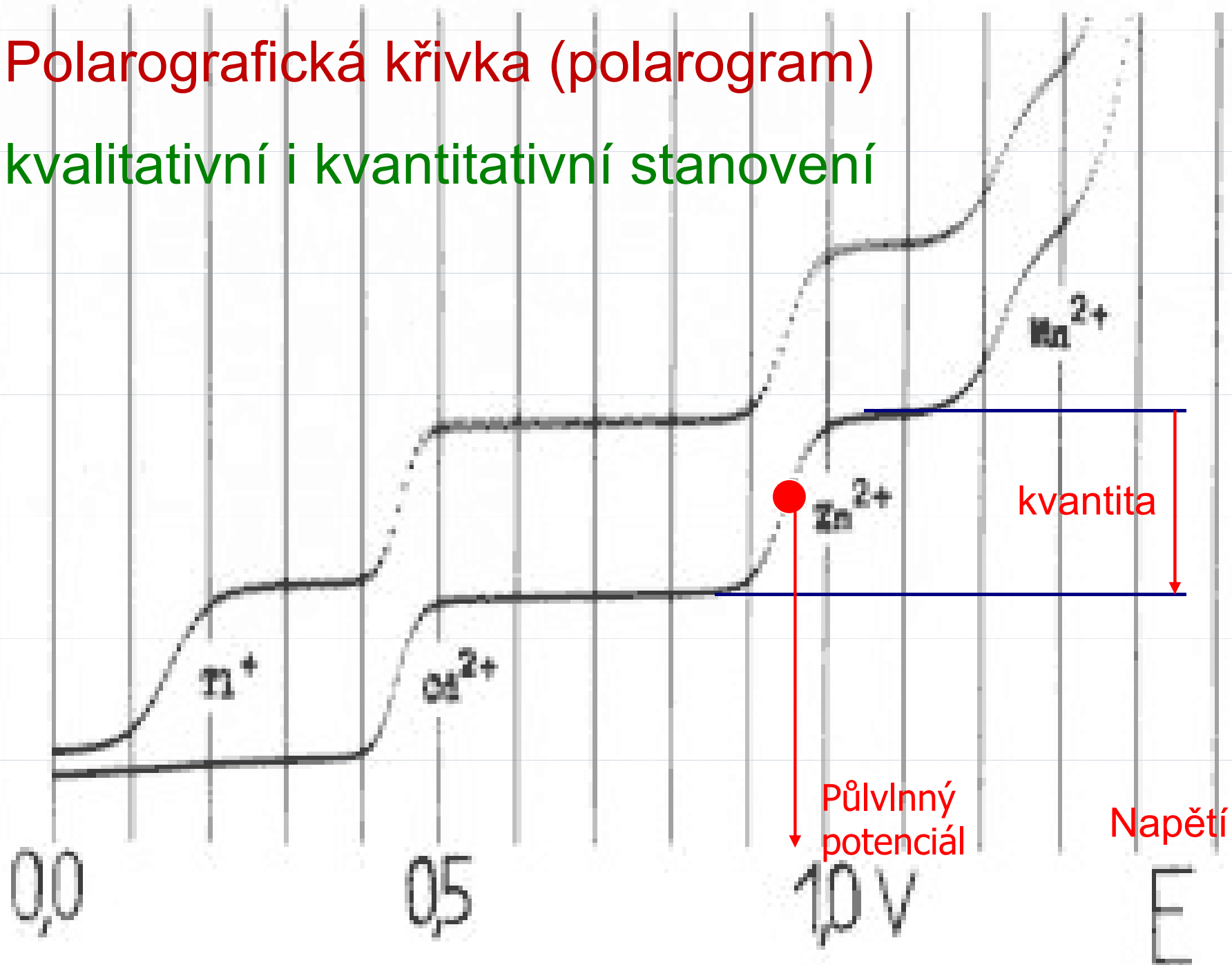


Proud

i

Polarografická křivka (polarogram)

kvalitativní i kvantitativní stanovení



Ampérometrie

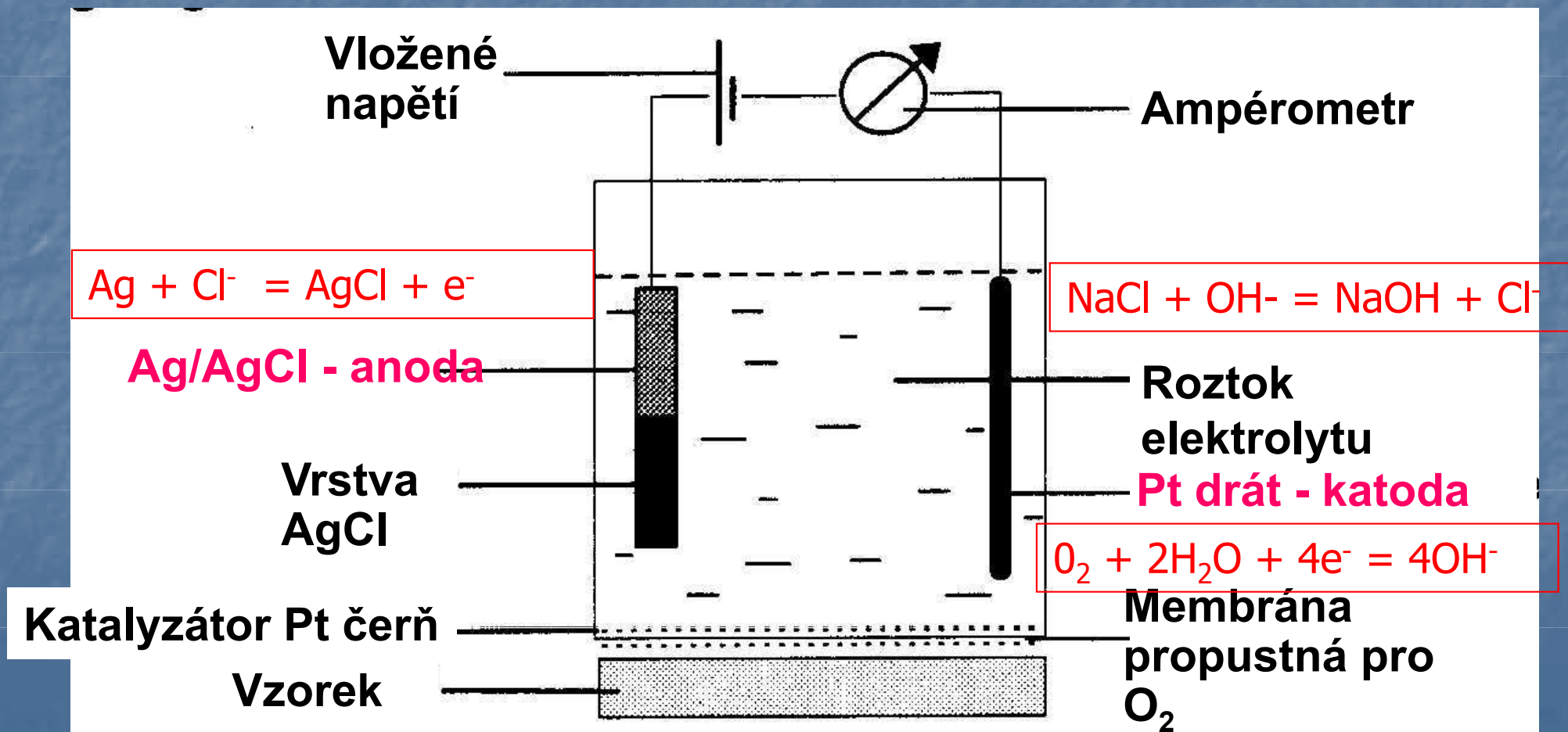
Ampérometrie je elektroanalytická metoda založená na měření elektrického proudu.

Polarografie prováděná na tuhých elektrodách (voltametrie)

Využívá se skutečnosti, že některé látky mohou být oxidovány nebo redukovány na inertní kovové elektrodě, na kterou je vložen určitý elektrický potenciál, ten způsobí buď oxidaci nebo redukci, výsledkem je elektrický proud, který se měří.

Kyslíková elektroda – měření O₂ (Clark)

- Měření proudu za konstantního potenciálu
(-630mV = redukční potenciál O₂)
- Proud je mírou koncentrace stanovovaného analytu
(změna proudu je úměrná počtu molekul O₂)



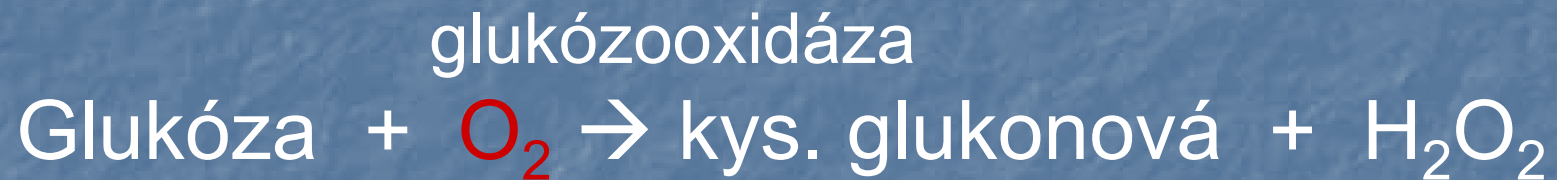
pO₂ elektroda (Elektroda Clarkova):

Příkladem využití amperometrie při měření parciálního tlaku kyslíku je kyslíková elektroda. Pt katoda a Ag/AgCl anoda ve fosfátovém pufru s přídavkem KCl. Katoda, potažená tenkým filmem elektrolytu, je oddělena od vzorku permeabilní membránou. Potenciál katody je adjustován na -0,65 V. Není-li přítomen kyslík v testovaném vzorku, neprobíhá proud, protože katoda je polarizována. V přítomnosti kyslíku je proud měřitelný. Tento proud vzniká při difuzi kyslíku ze vzorku skrze membránu ke katodě, kde je redukován. Velikost proudu je úměrná parciálnímu tlaku kyslíku v testovaném vzorku.

Senzitivita komerčně vyráběných pO₂ elektrod: $\delta_I / \delta_{pO_2} = 10^{-4} \text{ A/Pa}$.

Amperometrické *biosenzory*.

První biosenzor na stanovení glukózy používal enzym glukózooxidázu imobilizovanou na povrchu pO₂ elektrody (Beckman Glucose Analyser).



Rychlost poklesu kyslíku je funkcí koncentrace glukózy v měřeném vzorku.

Jiné uspořádání enzymového biosenzoru na stanovení glukózy využívá k měření vznikající peroxid vodíku (SuperG-2).

Vznikající peroxid je oxidován na platinové elektrodě při potenciálu +600 mV

glukózooxidáza



**Je měřená časová změna proudu,
která je úměrná koncentraci glukózy ve vzorku.**

Potenciometrie

Potenciometrie je elektroanalytická metoda založená na měření rozdílu elektrického potenciálu (napětí) mezi dvěma elektrodami při nulovém elektrickém proudu.

Elektrodou rozumíme kontakt dvou nebo více navzájem nemísitelných fází, na jejichž rozhraní může docházet k redoxním reakcím nebo výměně elektricky nabitých částic. Výsledkem je potenciálový rozdíl mezi fázemi.

Referenční elektrody (konstantní potenciál)

- vodíková elektroda ($E = 0 \text{ V}$) Pt/vodík
- kalomelová elektroda ($E = 0,242 \text{ V}$) Hg/kalomel
- argentchloridová elektroda Ag/AgCl

Indikační elektrody (měřící)

- skleněná elektroda ($\text{H}^+ = \text{pH}$, Na^+)
- PVC membránové elektrody (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , Cl^-)

- **Nepřímé metody** - diluent o vysoké iontové síle
(moč)
- **Přímé metody** - bez ředění

Při analytickém postupu přímou potenciometrií se koncentrace nebo aktivita stanovované látky určuje přímo z naměřeného potenciálového rozdílu mezi indikační elektrodou a srovnávací (referenční) elektrodou s konstantním potenciálem.

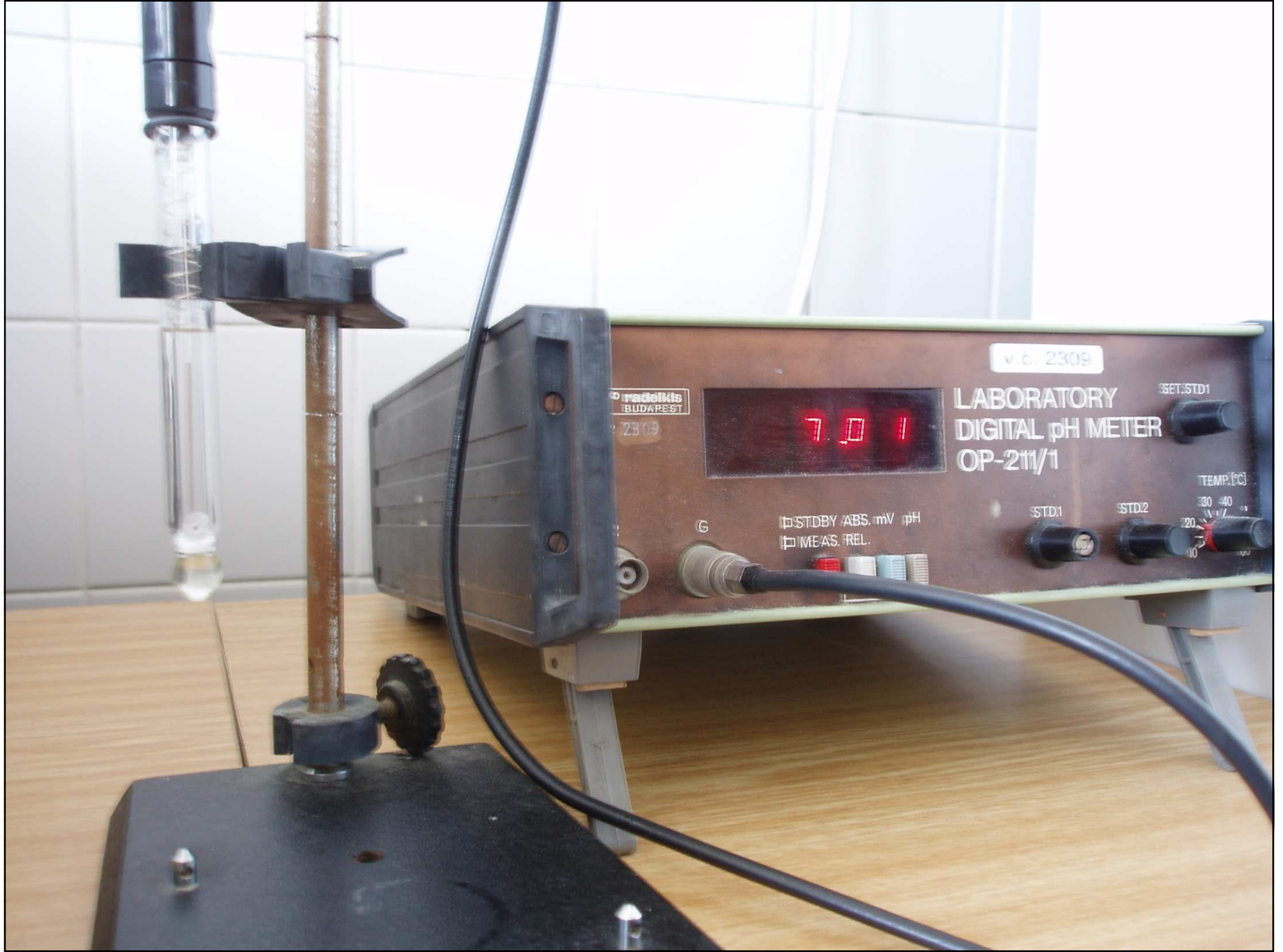
Přímá potenciometrie zahrnuje postupy, při nichž se ze změřené hodnoty napětí elektrochemického článku zjišťuje koncentrace (nebo aktivita) iontu v roztoku. Obvykle je průběh kalibrace lineární v rozsahu 1 - 5 jednotek pX ($pX = -\log a_i$, kde a_i je aktivita primární i-té složky, zjednodušeně je aktivita nahrazena koncentrací c_i , $pX = -\log c_i$). Při předpokladu lineárního průběhu kalibrace se běžně používá jednoduchá kalibrační metoda založená na měření napětí článku ve dvou standardních roztocích ve zvoleném koncentračním rozmezí (dvoubodová kalibrace).

Skleněná elektroda je tvořena tenkou skleněnou membránou, která z jedné strany obsahuje argentchloridovou elektrodu a pufr o konstantní hodnotě pH a z druhé strany je prostředí měřeného vzorku.

Na fázových rozhraních vzniknou potenciálové rozdíly, které se měří pomocí referenční elektrody.

Potenciál vzniká výměnou iontů mezi roztokem a membránou (iontově selektivní elektroda, ISE).





v.c. 2309

radelkis
BUDAPEST
2309

7.01

LABORATORY
DIGITAL pH METER
OP-211/1

SET:STD1

G

STDBY / ABS. mV pH
MEAS. REL.

STD1

STD2

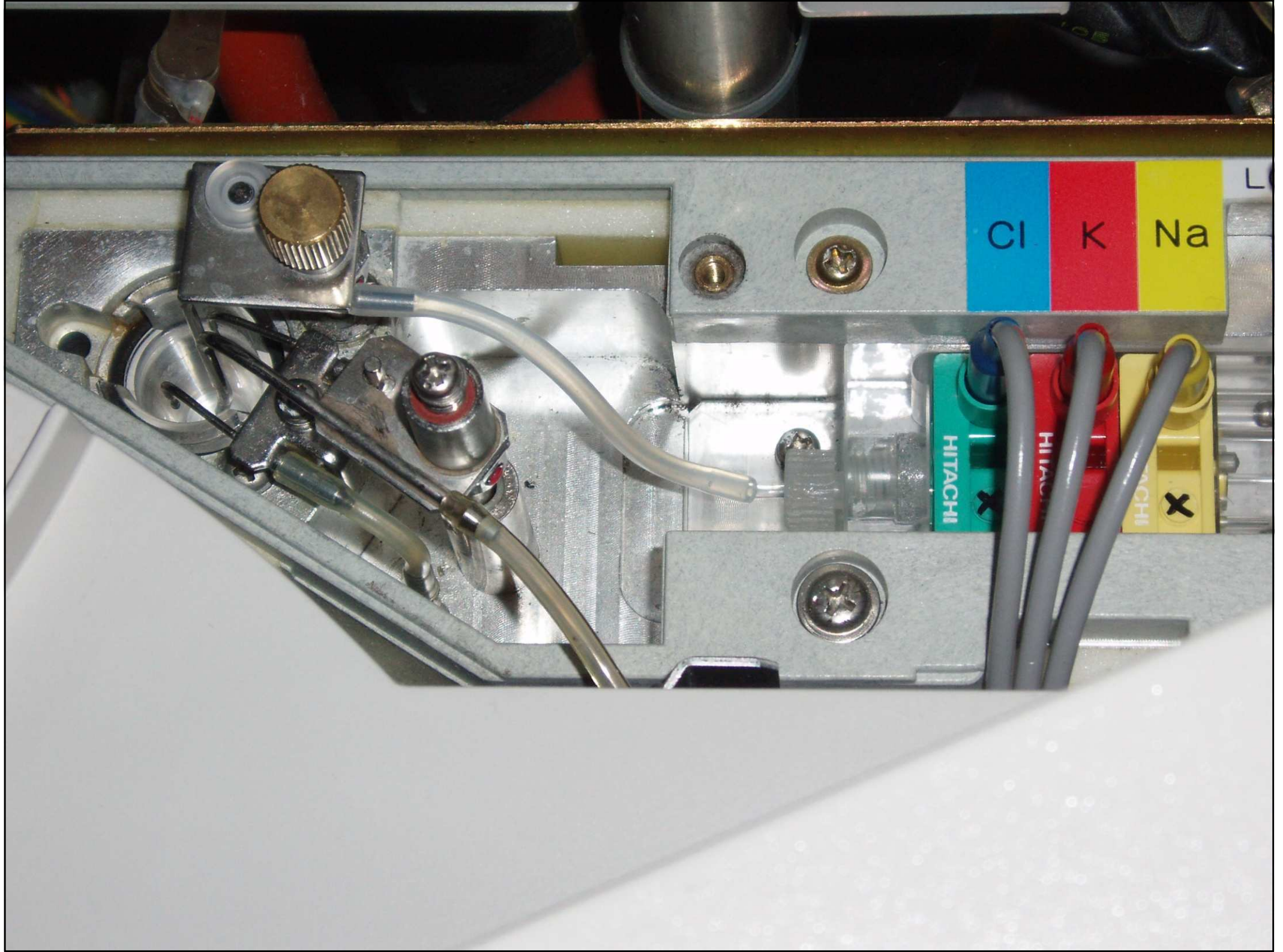
TEMP. [°C]

30 40
20
10

Typické složení selektivní skleněné hmoty pro H^+ :
22% Na_2O , 6% CaO , 72% SiO_2
(selektivita: $H^+ \gg Na^+ > K^+$)

Mírnou změnou složení skleněné hmoty se změní selektivita ve prospěch Na^+ :
11% Na_2O , 18% Al_2O_3 , 71% SiO_2
(selektivita: $H^+ > Na^+ > K^+$)

Tím je umožněno použití skleněné elektrody k měření Na^+ při pH běžném
v krevních vzorcích.

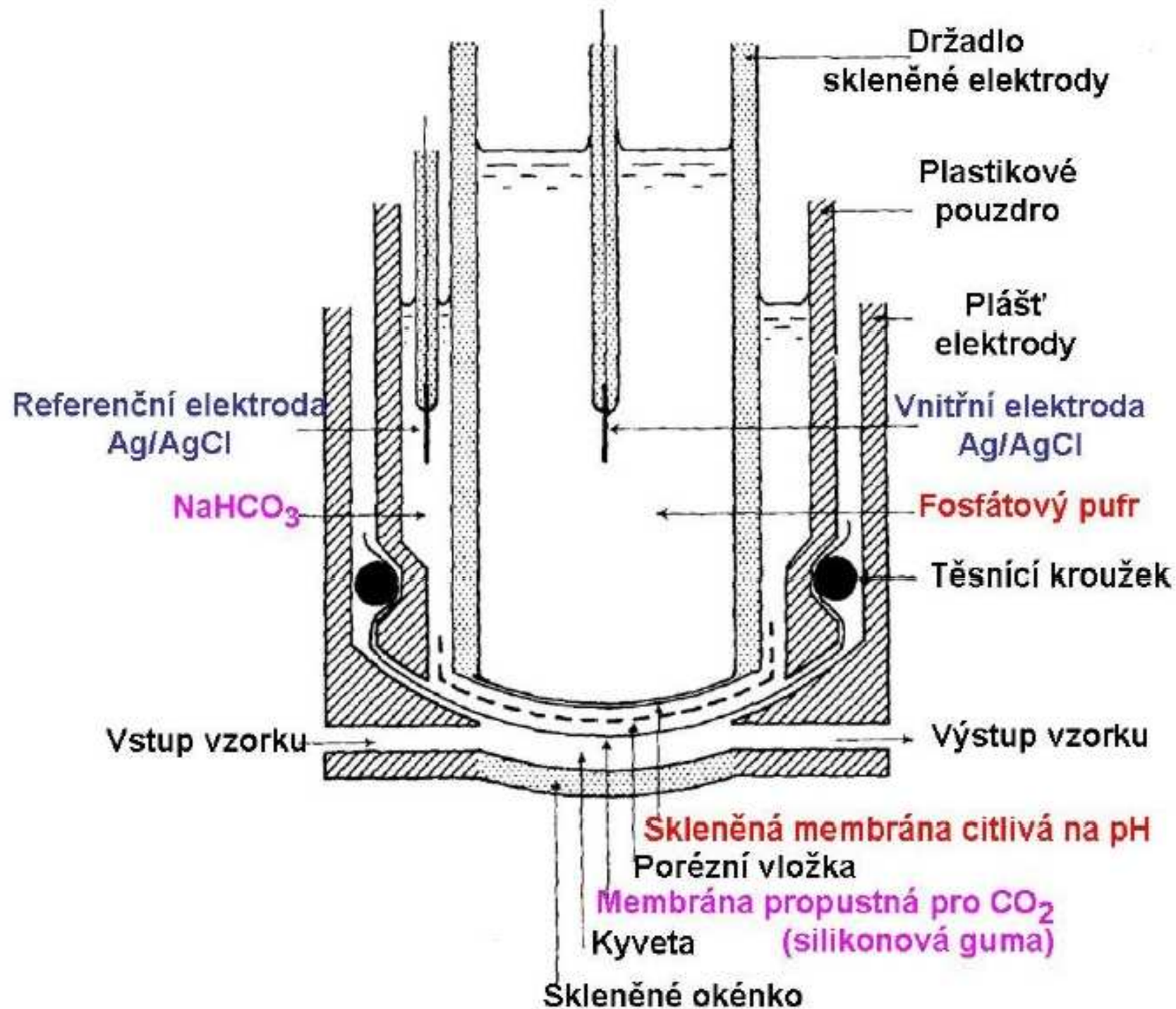


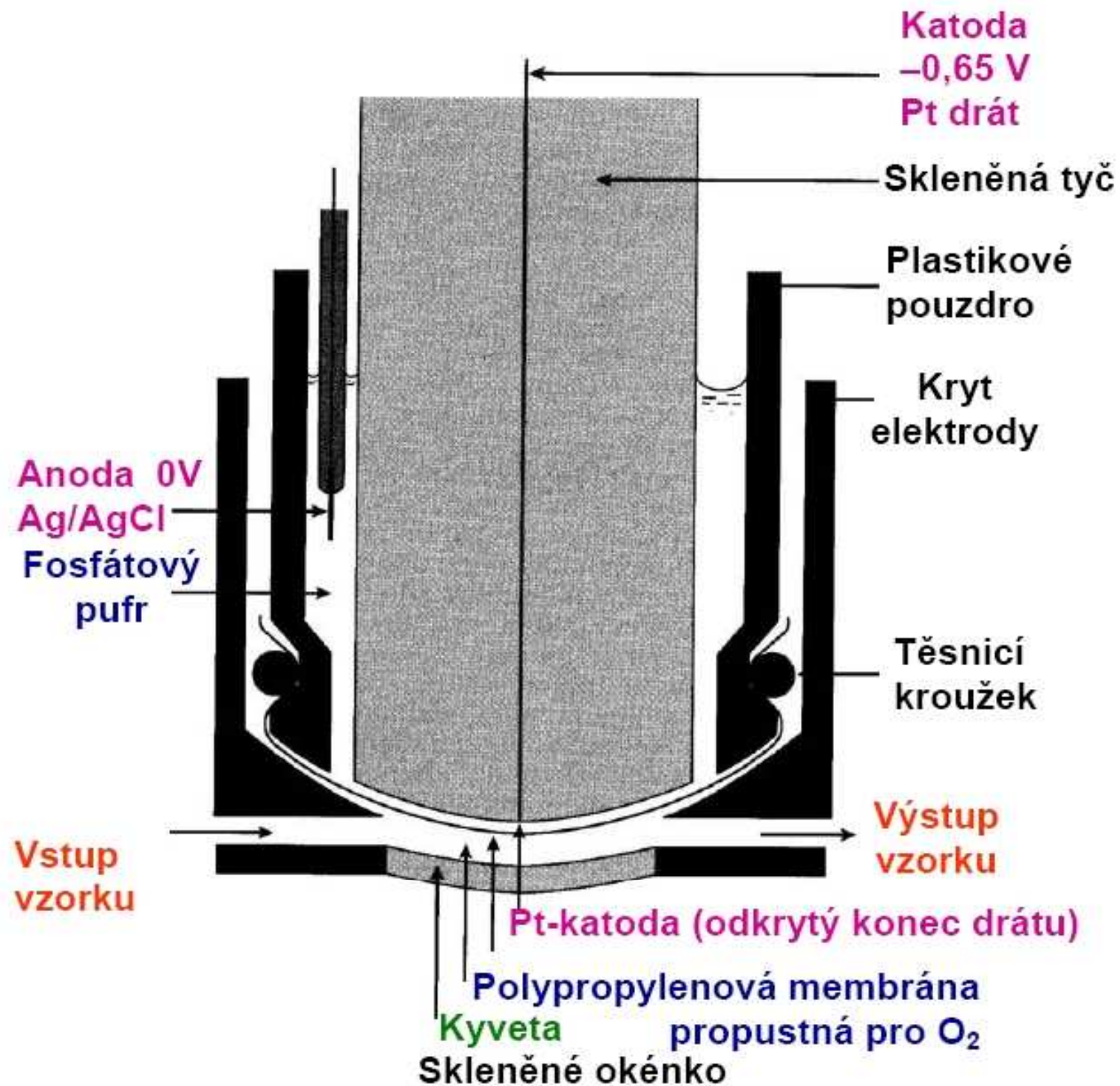
Cl K Na

HITACHI X

HITACHI X

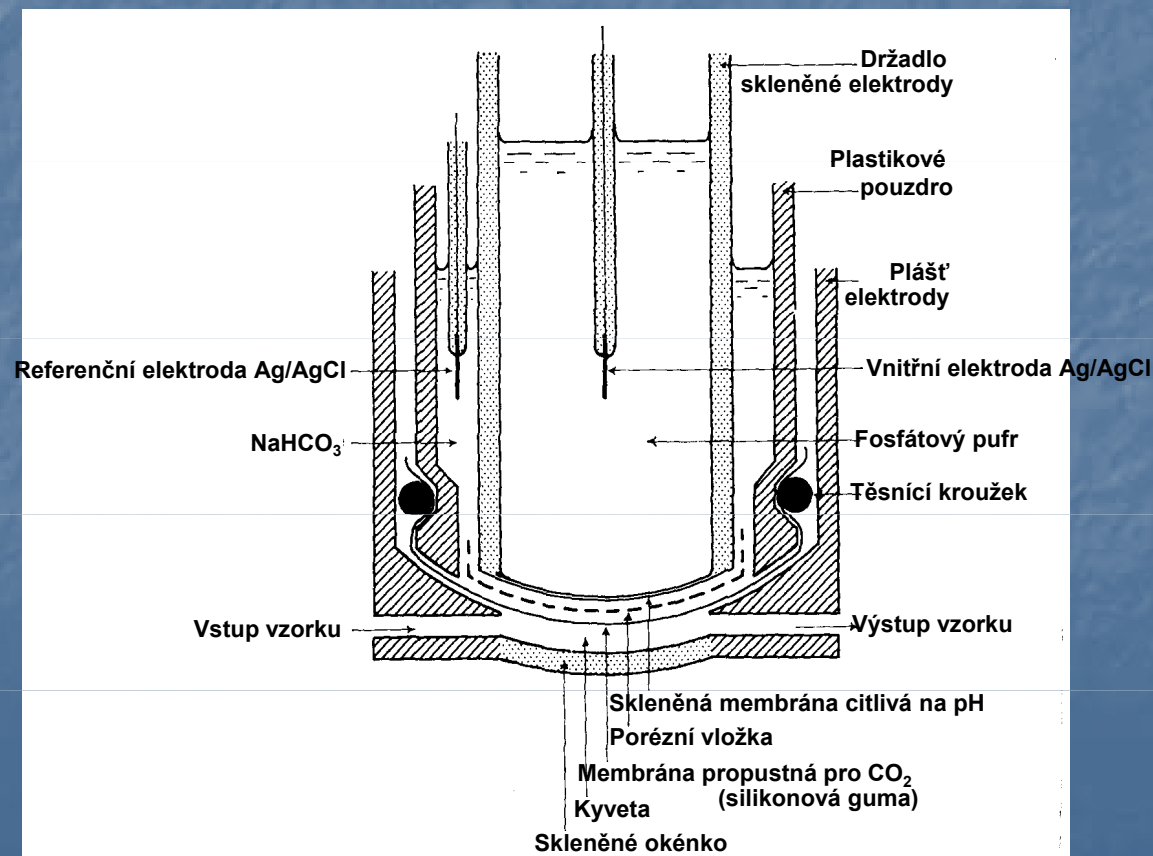
HITACHI X





Elektroda na měření CO₂ (Severinghaus)

- Modifikovaná pH elektroda
- Skleněná elektroda oddělena od měřeného prostředí membránou propouštějící CO₂



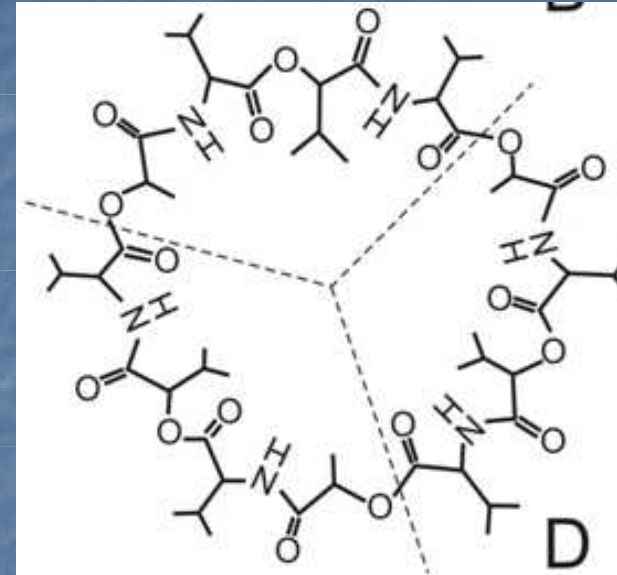
Iontově selektivní elektrody (ISE)

Membrány s iontově-výměnnými místy

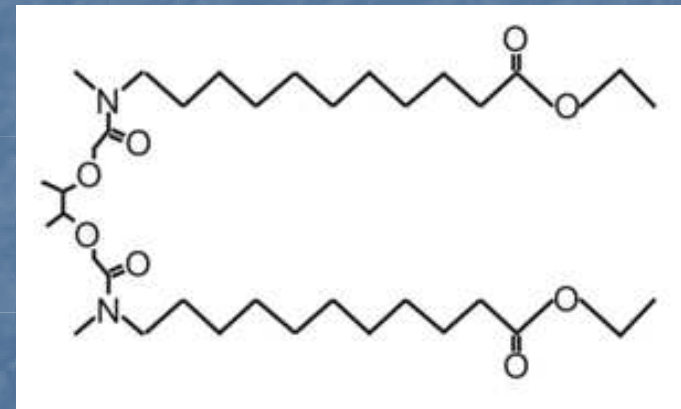
- Skleněné (H^+ , Na^+)
- S polymerní membránou (CO_2 , O_2 , NH_3)
- Kapalné (K^+ , Ca^{2+})
- Biosenzory (močovina, glukóza, laktát,...)
- Krystalické

Stanovení K^+ a Ca^{2+}

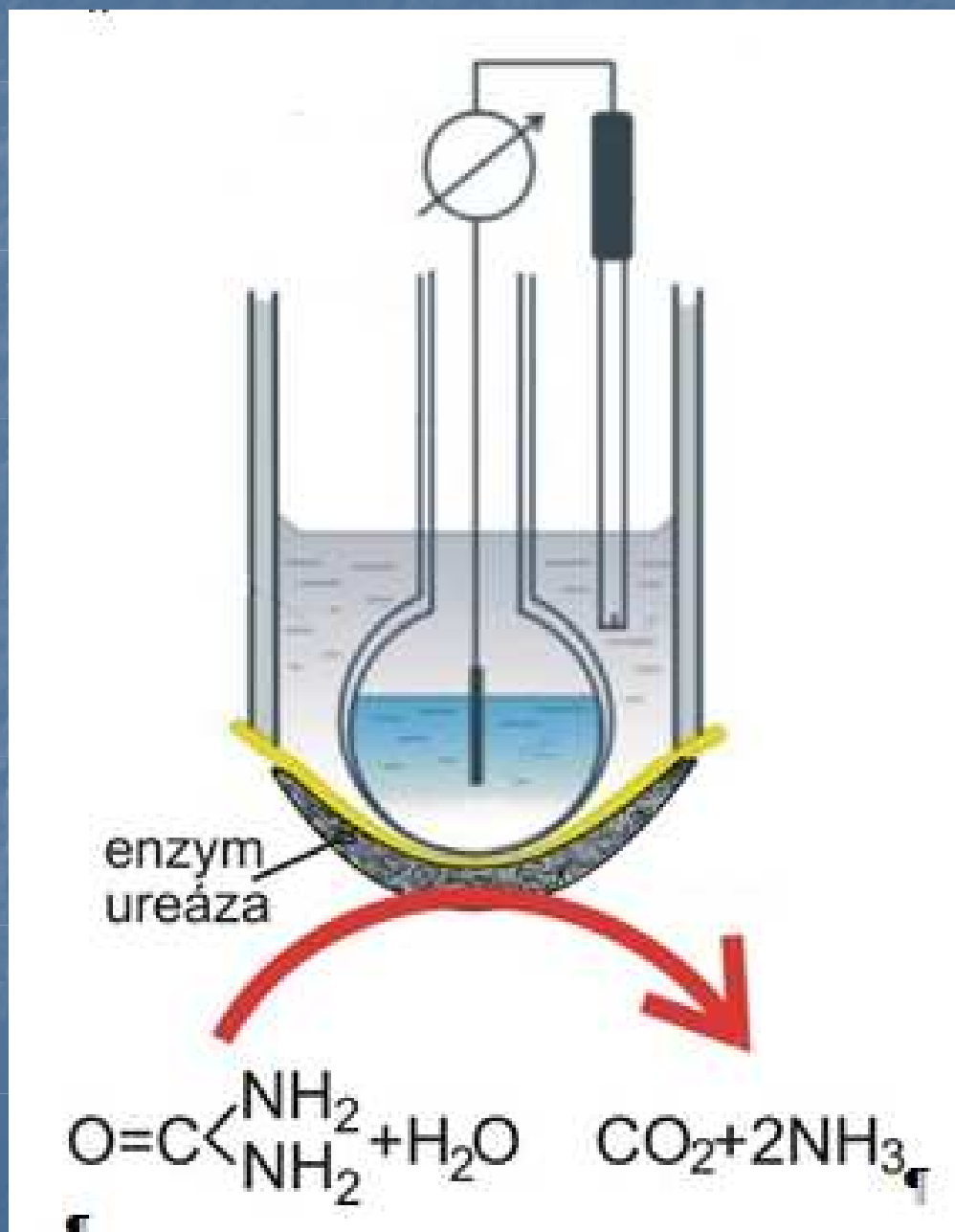
- K^+ (valinomycin)



- Ca^{2+} (ETH 1001)

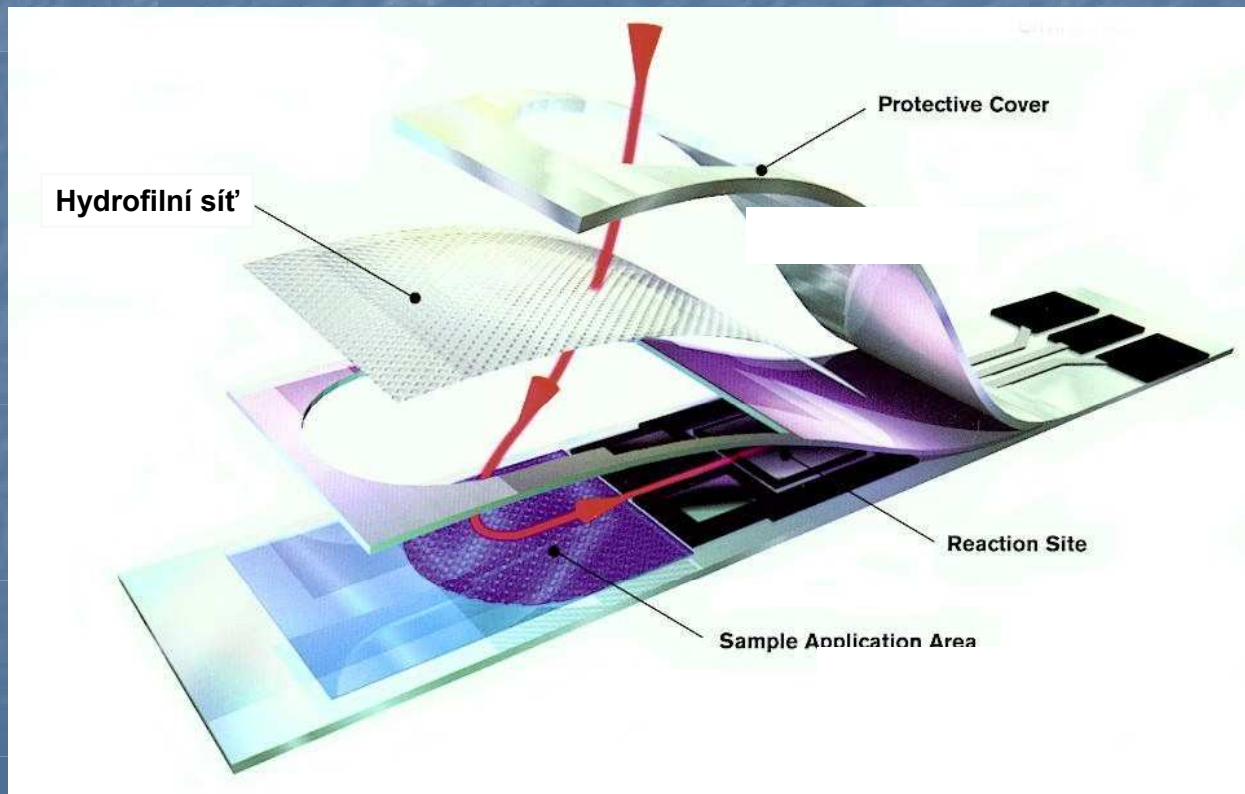


Stanovení močoviny (biosenzor)



Enzymové elektrody

- předřazení membrány s imobilizovaným enzymem před elektrochemické čidlo
 - substrát difunduje do enzymové membrány \Rightarrow reaguje s imobilizovaným enzymem na produkt
- Detekce: **potenciometricky** nebo **ampérometricky**



Použití:

- glukóza, laktát, močovina, kreatinin
- kombinované elektrochemické analyzátoary
- statimové moduly biochemických analyzátoary