

## ELEKTROCHEMICKÁ DETEKCE S ELEKTRODAMI MIMO ROZTOK – ZNOVUZROZENÍ BEZKONTAKTNÍCH IMPEDANČNÍCH METOD

FRANTIŠEK OPEKAR a KAREL ŠTULÍK

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, Albertov 2030, 128 43 Praha 2  
opekar@natur.cuni.cz

Došlo 4.5.10, přijato 16.8.10.

Klíčová slova: bezkontaktní vodivostní detektor, impedanční detektor, kapilární elektroforéza, detekce v toku kapaliny

### Obsah

1. Úvod
2. Teoretický základ metod
3. Vliv geometrických parametrů detekční cely na měřený signál
  - 3.1. Tvar elektrod
  - 3.2. Šířka elektrod
  - 3.3. Šířka mezery mezi elektrodami
  - 3.4. Tloušťka dielektrika
4. Vliv parametrů vstupního střídavého signálu na vlastnosti detektoru
  - 4.1. Vliv frekvence
  - 4.2. Vliv amplitudy
5. Méně běžná uspořádání bezkontaktních impedančních detektorů
  - 5.1. Detekční cely
  - 5.2. Zpracování signálu
6. Závěr

### 1. Úvod

Neustále rostoucí nároky na detekci a stanovení nej-různějších látek ve stále nižších koncentracích a ve stále složitějších matricích vyvolávají tlak na výzkum a vývoj nových detekčních metod. Využíváno je při tom nejen nej-různějších standardních měřicích principů, ale i inovace principů již v podstatě opuštěných. Typickým příkladem je revitalizace vysokofrekvenčních impedančních metod umožňujících měřit vodivost nebo permitivitu roztoků. Atraktivní na těchto metodách je skutečnost, že elektrody jsou umístěny na vnějších stěnách nádobek či potrubí z nevodivého materiálu, v nichž je analyzovaný roztok, protože vysokofrekvenční signál stěnami prochází. Elektrody tak nejsou v přímém kontaktu s roztokem a jejich vlastnosti nejsou interakcí s tímto roztokem měněny. Na druhé straně však nelze využívat selektivních interakcí

mezi elektrodou a roztokem, které mohou přispívat k citlivosti a selektivitě detekce, což je možné v jiných elektroanalytických technikách.

V minulosti<sup>1,2</sup> byly tyto metody využívány pro dielektrická stanovení některých analytů (např. vody v kapalných či tuhých materiálech), především však jako detekční metoda při tzv. vysokofrekvenčních titracích; s výhodou byly používány při srážecích titracích či titracích v nevodném prostředí. Zřídka byly využívány pro detekci v kapalinové chromatografii, viz např.<sup>3,4</sup>, nebo izotachofórze<sup>5,6</sup>. Rozšíření vysokofrekvenčních metod do praxe bránilo především technické důvody – vysoké používané frekvence, desítky až stovky MHz, kladly mimořádný nárok jak na zpracovatelskou elektroniku založenou na vakuových elektronkách, tak i na geometrické uspořádání detekčních cel. Obtížná byla často i interpretace měřených odezví, protože závislosti měřeného signálu na koncentraci byly obecně nelineární, často nemonotonní a do značné míry empirické.

Na konci 90. let minulého století byla publikována zapojení<sup>7,8</sup> umožňující použít k impedančním měřením nižších frekvencí, řádově stovky kHz. Signál o těchto frekvencích též prochází stěnami, ale používaná elektronika, polovodičové operační zesilovače, i detekční cely mohly být podstatně jednodušší, snadnější byla i interpretace měřených signálů. Inovovaná metoda byla navržena a je využívána především pro tzv. bezkontaktní vodivostní detekci v kapilární elektroforéze a v elektroforéze na čipu (je často označována jako C<sup>4</sup>D, Capacitively Coupled Contactless Conductivity Detection), viz např. přehledové referáty z poslední doby<sup>9,10</sup>, ale nachází uplatnění i v jiných průtokových metodách.

Do vývoje a využívání inovovaných vysokofrekvenčních impedančních metod se intenzivně zapojila i katedra analytické chemie na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy v Praze. Následující text shrnuje a kriticky hodnotí výsledky získané na této katedře za posledních asi deset let a zařazuje je do kontextu celosvětového výzkumu v této oblasti. Výzkum byl zaměřen především na vlivy geometrického uspořádání detekčních cel na charakter odezvy a hledána byla jejich nová a netradiční uspořádání využitelná pro detekci látek při nej-různějších analýzách v toku kapaliny.

### 2. Teoretický základ metod

Bezkontaktní detekční cely obsahují dvě elektrody izolované od testovaného roztoku. Na jednu z elektrod je přiváděn střídavý signál o vhodné frekvenci (zpravidla sinusového průběhu), signál prošlý roztokem (střídavý proud) je snímán elektrodou druhou, usměrněn, zesílen a registrován.

Zjednodušený (ale pro základní teoretický popis vyhovující) náhradní obvod bezkontaktní impedanční cely je na obr. 1.  $C$  jsou kapacity kondenzátorů, které se vytváří mezi elektrodou a roztokem, v nichž je dielektrikem materiál oddělující elektrodu od roztoku,  $R$  je odpor roztoku v prostoru mezi elektrodami a  $C_x$  je parazitní kapacita umožňující přenos elektrického signálu mezi elektrodami mimo roztok, tj. po povrchu či uvnitř dielektrika.

Velikost měřeného proudu prošlého detekční celou (analytický signál) závisí na impedanci cely  $Z$ . Tu lze popsat obecným vztahem

$$Z = R + iX \quad (1)$$

kde reálná část, rezistance  $R$ , je funkcí geometrických parametrů cely a vodivosti roztoku. Imaginární část impedance, kapacitance  $X$ , je rovněž funkcí geometrických parametrů cely, které s relativní permitivitou dielektrika a roztoku určují kapacity kondenzátorů  $C$  a  $C_x$ , a kromě toho závisí i na úhlové rychlosti  $\omega$  vstupního střídavého signálu, resp. na jeho frekvenci  $f$  ( $\omega = 2\pi f$ ). Podle experimentálních podmínek měření (geometrické uspořádání impedanční cely, charakter měřeného roztoku, frekvence střídavého signálu) se na celkové impedanci může podílet více rezistance, pak jde o bezkontaktní vodivostní detekci, nebo kapacitance, pak jde o dielektrická měření, dk-metrii.

Impedanci cely z obr. 1 lze popsat výrazem

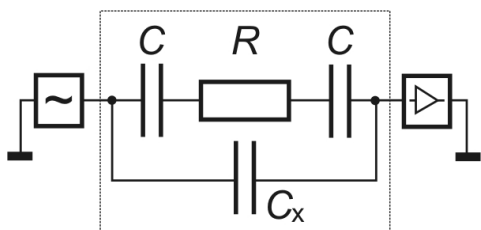
$$Z = \frac{Z_1 Z_2}{Z_1 + Z_2} \quad (2)$$

kde  $Z_1$  je impedance určovaná seriovou kombinací kapacit  $C$  a odporu  $R$ ,

$$Z_1 = R - 2 \frac{i}{\omega C} \quad (3)$$

a  $Z_2$  je impedance určovaná parazitní kapacitou  $C_x$

$$Z_2 = - \frac{i}{\omega C_x} \quad (4)$$



Obr. 1. Zjednodušený náhradní obvod bezkontaktní impedanční cely a její připojení ke zdroji vysokofrekvenčního signálu a k měřidlu signálu prošlého celou

Analytický signál určuje změna impedance cely  $\Delta Z$

$$\Delta Z = Z_A - Z_E \quad (5)$$

kde  $Z_A$  a  $Z_E$  jsou impedance cely, v jejímž detekčním prostoru je analyt nebo pouze nosné médium. Analytickým signálem je střídavý proud  $I$

$$I = U \frac{1}{|\Delta Z|} \quad (6)$$

kde  $U$  je amplituda vstupního střídavého signálu.

Příklady typických geometrických uspořádání bezkontaktních detekčních cel jsou na obr. 2. Nejběžnější je tubulární uspořádání využívané především v kapilární elektroforéze, planární uspořádání je vhodné pro detekci v elektroforéze na čipu či obdobných mikrofluidních systémech. Pro nejčastější tubulární uspořádání platí pro  $R$  a  $C$  v rov. (3)

$$R = \frac{1}{\kappa} \frac{w+d}{\pi r_1^2} \quad (7)$$

a

$$C = \frac{\pi \epsilon_0 \epsilon_r w}{\ln(r_2 / r_1)} \quad (8)$$

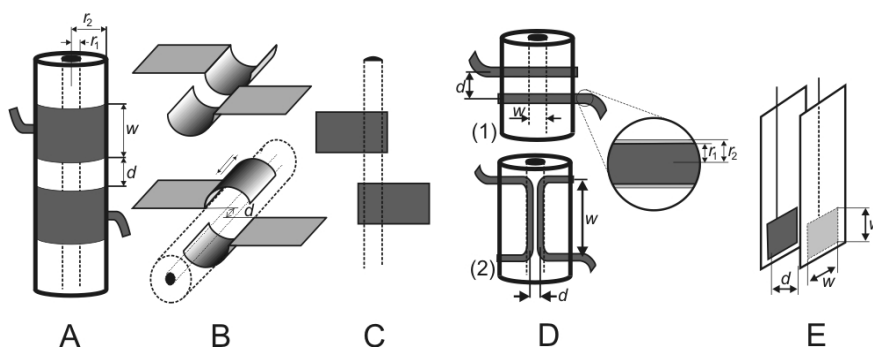
kde  $\kappa$  je měrná vodivost roztoku,  $\epsilon_0$  a  $\epsilon_r$  jsou permitivity vakua ( $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ ) a relativní permitivita dielektrika tvořícího stěnu trubičky s roztokem, ostatní symboly jsou definovány v popisku k obr. 2.

Na uvedeném teoretickém základě lze chování detekčních cel modelovat pro různé experimentální podmínky. Hodnota parazitní kapacity  $C_x$  je zpravidla hledána empiricky, její hodnota je řádu desetin až jednotek pF. Modelované i experimentální závislosti je výhodné prezentovat v normalizované formě, aby je bylo možno znázornit v jednom grafu či vzájemně porovnat. V absolutních hodnotách se modelované a experimentální závislosti zpravidla liší, protože použitý model je zjednodušený, ale průběh modelovaných závislostí obvykle poměrně dobře odpovídá závislostem experimentálním a umožňuje tak předpovídat a optimalizovat chování a vlastnosti studovaného systému.

### 3. Vliv geometrických parametrů detekční cely na měřený signál

#### 3.1. Tvar elektrod

Z našich měření vyplývá<sup>11,12</sup>, že nahrazením nejčastěji používaných tubulárních elektrod v kapilární elektroforéze (obr. 2A) elektrodami semitubulárními (obr. 2B) se parametry detektoru změní zanedbatelně, ale nové uspořádání



Obr. 2. Příklady testovaných realizací bezkontaktních impedančních cel s tubulárními (A), semitubulárními v konfiguraci vedle sebe nebo proti sobě (B), planárními (C), izolovanými drátovými elektrodami (D) a planárními v konfiguraci proti sobě (E). U jednotlivých uspořádání jsou vyznačeny základní geometrické parametry používané při teoretickém popisu cely,  $w$  – geometrická šířka elektrod,  $d$  – šířka mezery mezi elektrodami,  $r_1$  a  $r_2$  – vnitřní a vnější poloměr trubičky (kapiláry) s roztokem či poloměr drátku bez a s izolačním filmem

přináší řadu výhod. V testovaných detektorech byly semitubulární elektrody vlepny do drážky tvaru U o průměru rovném vnějšímu průměru kapiláry, vytvořené v destičce z plexiskla. Kapilára byla vložena do drážky a těsně přitlačena k elektrodám pomocnou destičkou. Výhodou tohoto uspořádání je:

- možnost snadné výměny kapiláry při jejím poškození,
- kapilára je k elektrodám přitlačena bez vzduchové mezery mezi stěnou kapiláry a elektrodou. V detektorech s tubulárními elektrodami musí být vnitřní průměr tubulárních elektrod větší než vnější průměr kapiláry tak, aby jí mohla kapilára volně procházet při její výměně. Tím vzniká mezi stěnou elektrody a kapiláry vzduchová mezera a možná změna vzdálenosti kapiláry od elektrody tak přispívá k šumu detektoru<sup>13</sup>.

Bylo rovněž ukázáno<sup>12</sup>, že prakticky použitelný je i detektor s planárními elektrodami, obr. 2C, k nimž je separační kapilára přitlačena. Konstrukce je tak velice jednoduchá, elektrody mohou být vytvořeny např. přímo na destičce s tištěnými spoji obsahující elektroniku detektoru. Citlivost je proti citlivosti detektoru s tubulárními elektrodami snížena pouze na méně než polovinu. Planární elektrody však mají význam především v elektroforéze na čipu, kde jsou přitisknuty k víčku čipu v blízkosti konce separačního kanálu. Na prvních pracích popisujících základní charakteristiky bezkontaktní vodivostní detekce při separacích na čipu<sup>14</sup> i její praktické využití při detekci zplodin po explozích<sup>15</sup> se podílela i katedra analytické chemie na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy v Praze.

Pro přípravu elektrod používaných ve všech zmíněných detektorech se osvědčila aluminiová fólie o tloušťce 10  $\mu\text{m}$ . Elektrody z tohoto materiálu, podobně jako elektrody vytvářené přímo na povrchu kapiláry vodivými laky, mají malou tloušťku, takže parazitní přenos mezi nimi mimo roztok je malý. V detektorech s tubulárními elektrodami o větších tloušťkách je tento parazitický přenos významnější a bývá proto snižován vložení uzemněné stíni-

cí fólie do mezery mezi elektrodami<sup>16</sup>. Detekční cely je tak složitější a nadto střídavý proud prošlý roztokem se dělí mezi snímací elektrodu a uzemněnou stínicí fólii, což vede ke snížení citlivosti detekce.

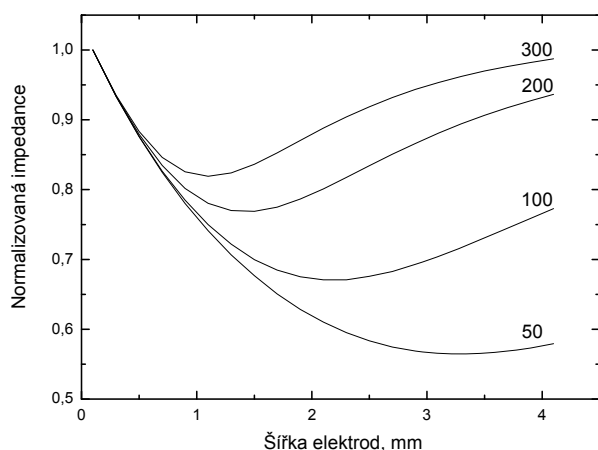
### 3.2. Šířka elektrod

Při studiu vlivu šířky tubulárních elektrod (obr. 2A) na citlivost a dosaženou separační účinnost (šířku píku separovaných látek) v CE bylo zjištěno, že geometrická šířka elektrod má velmi malý vliv na velikost signálu i na šířky píků<sup>7</sup>. Rovněž bylo ukázáno, že při používání detekčních cel s úzkými elektrodami (2 mm) je optimální frekvence, při níž je dosaženo největší odezvy, řádu stovek kHz (400 až 600 kHz)<sup>8,17</sup>, zatímco vhodné frekvence pro cely s elektrodami širokými 15 až 50 mm byly řádově nižší, 20 až 40 kHz (cit.<sup>7</sup>), či 40 až 100 kHz (cit.<sup>18</sup>).

Z našich simulačních studií (obr. 3) vyplývá, že závislost impedance cely na šířce elektrod prochází minimem a střídavý elektrický proud bude procházet detekční celou po trajektorii vyznačující se nejmenší hodnotou impedance. Nemusí proto procházet celou geometrickou šířkou elektrod  $w$ , ale pouze šířkou efektivní<sup>19</sup>  $w_{\text{eff}}$ , pro níž je impedance minimální.

Jak je vidět z obr. 3, efektivní šířka elektrod se mění s měnící se frekvencí střídavého signálu; čím je vyšší používaná frekvence, tím je efektivní šířka menší. Z toho plynou tyto závěry:

- Je-li  $w > w_{\text{eff}}$ , prochází proud pouze částí geometrické plochy elektrody a není závislý na její celkové délce. Tím je vysvětlen malý vliv geometrické šířky elektrod na velikost signálu i na šířky píků. Délka detekčního prostoru je rovna  $2 \times w_{\text{eff}} + d$  a tato délka určuje efektivní objem detektoru a tím i eventuální vliv detekčního objemu na separační účinnost. Detekční objem se mění se změnou frekvence. Při vysokých frekvencích lze používat detekční cely s úzkými elektrodami aniž je ovlivněna citlivost detekce. Při použití širokých



Obr. 3. Modelovaná závislost impedance na šířce elektrod pro různé frekvence (uvedeny u křivek v kHz). Parametry modelování: křemenná kapilára,  $r_1 = 37,5 \mu\text{m}$ ,  $r_2 = 190 \mu\text{m}$ ;  $\epsilon_r = 4,3$ ;  $d = 1 \text{ mm}$ ,  $C_x = 0,1 \text{ pF}$  (odhad); vodivost nosného elektrolytu (20 mM MES/HIS),  $\kappa_E = 4,62 \cdot 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$ , vodivost zóny analytu (10  $\mu\text{M}$  KCl),  $\kappa_A = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$

elektrod mohou být frekvence vstupního střídavého signálu nižší.

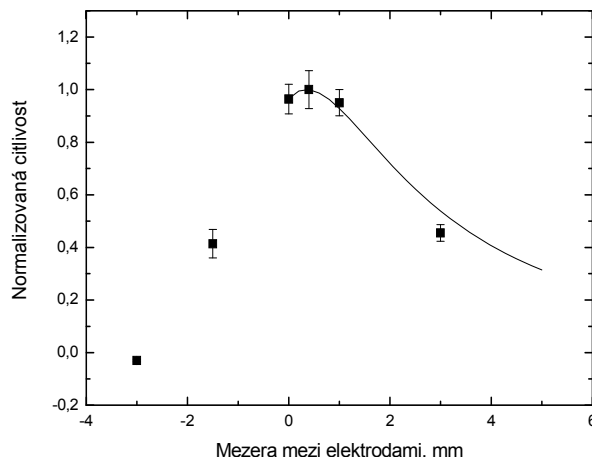
- b) Je-li  $w < w_{\text{eff}}$ , je proud tekoucí detekční celou menší než by odpovídalo vodivosti roztoku v cele a citlivost detekce je snížena. Délka detekčního prostoru je rovna  $2 \times w + d$ , tj. je určována geometrickými rozměry elektrod. Detekční objem, a tím i vliv detektoru na separační účinnost, bude málo závislý na frekvenci.

Teorii efektivní šířky elektrod potvrzují i výsledky v práci<sup>20</sup>.

### 3.3. Šířka mezery mezi elektrodami

Vliv šířky mezery mezi detekčními elektrodami na citlivost detekce byl studován s detekční celou se semicylindrickými elektrodami umístěnými proti sobě, viz obr. 2B. Jedna z elektrod je pevná, druhou elektrodou lze po povrchu kapiláry pohybovat a měnit tak šířku mezery mezi nimi<sup>12</sup>.

Z grafického znázornění citlivosti na vzdálenosti elektrod na obr. 4 je vidět, že v souladu s předpokladem, experimentálně zjištěná citlivost detekce s klesající vzdáleností elektrod roste, protože klesá odporová složka impedance cely. Od hodnoty asi 1 mm až k 0 mm je v mezích intervalu spolehlivosti prakticky stejná, lze však předpokládat mírný pokles citlivosti, jak naznačuje i modelovaná závislost. Jakmile se elektrody začnou překrývat, citlivost výrazně klesá, protože se mění charakter detekce – roste vliv kapacitní složky impedance a klesá vliv složky odporové. Při úplném překrytí elektrod je odporová složka zanedbatelná a signál určuje především permitivita.



Obr. 4. Závislost citlivosti detekce na vzdálenosti elektrod. Body – experiment (hodnoty vzaty z práce<sup>12</sup>), plná čára – modelový výpočet. Parametry modelování:  $w = 1,6 \text{ mm}$ ,  $f = 300 \text{ kHz}$ , ostatní parametry viz obr. 3. Vzdálenosti označené záporným číslem představují odpovídající překryv elektrod

### 3.4. Tloušťka dielektrika

S klesající tloušťkou dielektrika roste kapacita kondenzátorů  $C$  v náhradním obvodu detekční cely, takže kapacitní složka impedance přispívá méně k celkové impedanci detekční cely a proudový signál roste. Tloušťka stěny kapilár o vnějším průměru 380  $\mu\text{m}$  a vnitřním průměru 75  $\mu\text{m}$  používaných v CE je nejčastěji asi 150  $\mu\text{m}$ . Při ztenčení stěny v místě detekce na asi 100  $\mu\text{m}$ , tj. o 30 %, a s planárními elektrodami bylo dosaženo zvýšení citlivosti o více než 120 % proti detekci v neupravené kapiláře<sup>12</sup>.

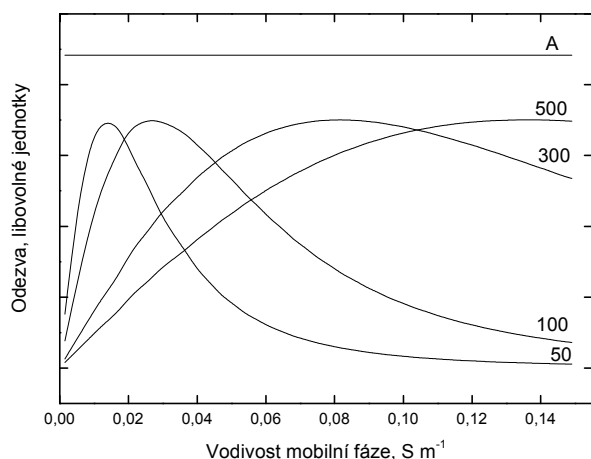
Stěna kapiláry byla ztenčována broušením ve speciálním přípravku a planární elektrody byly přilepeny přímo na zbroušenou kapiláru. V číkové elektroforéze lze zvýšení citlivosti dosáhnout snížením tloušťky víčka mezi elektrodami a separačním kanálem<sup>21</sup>.

## 4. Vliv parametrů vstupního střídavého signálu na vlastnosti detektoru

Vliv frekvence a amplitudy vstupního střídavého signálu na měřený signál je experimentálně snadno sledovatelný, proto byl studován častěji než vliv geometrie cely. Na charakter signálu prošlého detekční celou má při vysokých frekvencích vliv i použitá elektronika, především typ operačních zesilovačů<sup>22,23</sup>.

### 4.1. Vliv frekvence

Obecný problém při optimalizaci detekčních parametrů spočívá v tom, že vliv jednotlivých parametrů detektoru na měřený signál, tj. především geometrie cely (šířka elek-



Obr. 5. Modelovaná závislost odezvy detektoru na roztok vzorku o konstantní vodivosti dávkaný do roztoku mobilní fáze o různých vodivostech a při různých frekvencích vstupního signálu (frekvence v kHz uvedena u křivek). Pro srovnání je uvedena i odezva v případě, že by se v detekční cele uplatňoval pouze ohmický odpor roztoku (A). Parametry modelování: vodivost mobilní fáze,  $\kappa_E$  je z oboru  $1,5 \cdot 10^{-3}$  až  $1,5 \cdot 10^{-1}$  S  $m^{-1}$  (odpovídající asi  $10^{-4}$  až  $10^{-2}$  M-KCl), vodivost analytu,  $\kappa_A = 1,5 \cdot 10^{-4}$  S  $m^{-1}$  (odpovídá asi  $10^{-5}$  M-KCl; detegovaná vodivost je rovna  $\kappa_E + \kappa_A$ ),  $w = 2$  mm, ostatní parametry viz obr. 3

trod, šířka mezery mezi nimi), frekvence a vodivost roztoku, nelze vyšetřovat izolovaně. Změna jednoho z parametrů ovlivní i parametry ostatní. V podstatě pro každou geometrickou konfiguraci detekční cely a každý roztok o určité vodivosti by bylo nutno hledat optimální frekvenci, při níž je poměr signál/šum nejvyšší. Uvedenou situaci ilustruje obr. 5, kde je znázorněna závislost odezvy detektoru na nadávkování vzorku o konstantní vodivosti do roztoků mobilní fáze o různých vodivostech při různých frekvencích vstupního střídavého signálu<sup>24</sup>. Z modelu plyne, že:

- optimální detekční frekvence, tj. frekvence, při níž je odezva nejvyšší, roste s rostoucí vodivostí detegovaného roztoku. Čím je vodivost roztoku menší, tím citlivější je nastavení optimální frekvence na změnu vodivosti roztoku,
- kalibrační závislosti zjišťované při konstantní frekvenci jsou nelineární a v širším rozsahu vodivostí mohou být i nemonotonní, především při nižších používaných frekvencích.

Obdobné výsledky byly publikovány např. v práci<sup>25</sup>.

#### 4.2. Vliv amplitudy

Amplituda střídavého signálu má na charakter odezev bezkontaktních impedančních detektorů relativně malý vliv. Obecně platí, že čím je amplituda větší, tím větší je i měřený signál. V literatuře byly popsány detektory pracující s amplitudou od 0,5 V (cit.<sup>17</sup>) do 450 V (cit.<sup>26</sup>), nejčastěji je však používána amplituda 10 až 20 V, kterou poskytují běžné generátory střídavého signálu. Bez výrazného

vlivu je i používání střídavých signálů jiného tvaru (trojúhelník, square wave) než sinusového.

### 5. Méně běžná uspořádání bezkontaktních impedančních detektorů

Kromě standardních detektorů popsaných výše, byla vyvíjena, testována a využívána nová, netradiční, geometrická uspořádání bezkontaktních impedančních cel a nové způsoby zpracování analytických signálů z těchto cel.

#### 5.1. Detekční cely

Konstrukce bezkontaktních detekčních cel s tubulárními nebo semitubulárními elektrodami umožňuje přivést do detekční mezery mezi elektrody světlovodným vláknem záření z UV detektoru a záření prošlé kapilárou buď vést k detektoru dalším světlovodným vláknem nebo přímo snímat velkoplošnou fotodiodou<sup>27–29</sup>. Výsledkem je duální detektor využívající dvou různých detekčních principů, přičemž k bezkontaktní vodivostní a optické detekci dochází v jednom místě separační kapiláry. V jiných konstrukcích kombinovaných detektorů jsou jednotlivé detektory zpravidla umístěny v sérii podél kapiláry, takže jejich odezvy jsou jednak posunuty v čase a jednak odpovídají různému stupni separace. Duální detekce byla využita při stanovení nedokonale separovaných aminokyselin<sup>30</sup>.

V kapalinové chromatografii je často používán tenkovrstvý ampérometrický detektor. Stejně geometrické uspořádání bylo vyvinuto i pro bezkontaktní vodivostní detekci<sup>31</sup> a využito při separaci a stanovení polykarboxylátových derivátů cyklenu<sup>32</sup>.

Zcela nový přístup ke konstrukci bezkontaktní vodivostní cely, v níž je tloušťka dielektrika mezi elektrodou a roztokem výrazně snížena, byl popsán v práci<sup>33</sup>. Vodivostními elektrodami jsou kovové drátky pokryté tenkým filmem izolačního materiálu umístěné přímo uvnitř trubice s testovaným roztokem, viz obr. 2D. Při použití např. lakem izolovaného měděného drátu používaného běžně v elektrotechnice pro navíjení cívek transformátorů a elektrických motorů, je tloušťka dielektrika mezi elektrodou a roztokem řádu jednotek  $\mu m$ . Elektrody mohou být v trubici umístěny příčně nebo podélně vzhledem k ose trubice. Tento typ vodivostních cel není realizovatelný v křemenných kapilárách používaných pro CE, ale lze ho využít v plastových trubicích používaných v kapalinové chromatografii, průtokové injekční analýze atp. V průtokové injekční analýze byl použit při stanovení totálního obsahu anorganického uhlíku<sup>34</sup>.

#### 5.2. Zpracování signálu

Při bezkontaktní vodivostní detekci je analytickým signálem střídavý elektrický proud, jehož velikost je určována především odporovou komponentou impedance detekční cely. Na celkové impedanci se však podílí i kapacit-

ní komponenta, viz rov. (1), která, pokud se mění se změnou obsahu analytu ve vzorku, může být též využita k detekci. Změna kapacity cely se může projevit např. změnou frekvence elektronického multivibrátoru, k němuž je cela připojena jako kondenzátor určující frekvenci. Tohoto velice jednoduchého uspořádání bylo použito pro stanovení koncentrace a relativní permittivity vodných roztoků různých rozpouštědel (ethanol, methanol, dioxan) a pro stanovení obsahu ethanolu v automobilovém benzínu<sup>35</sup>. Detekční celou byla dvojice planárních elektrod odizolovaných od roztoku plastovou fólií umístěných proti sobě, viz obr. 2E.

Kapacitní detekční cela může být též zapojena ve vstupu derivačního operačního zesilovače. Pro jeho výstupní napětí  $E_0$  platí vztah

$$|E_0| = RC \frac{dE_i}{dt} \quad (9)$$

kde  $R$  je konstantní zpětnovazební odpor derivačního zesilovače a  $C$  je kapacita detekční cely. Pokud je změna vstupního napětí  $dE_i/dt$  konstantní, např. na vstup je přiváděno symetrické napětí trojúhelníkového tvaru, je na výstupu zesilovače napětí úměrné kapacitě detekční cely. Uvedený způsob zpracování signálu z bezkontaktní detekční cely tvořené izolovanými drátkovými elektrodami (obr. 2D) byl teoreticky modelován a použit pro stanovení obsahu methanolu a dioxanu ve vodném roztoku<sup>36</sup>.

Při bezkontaktních impedančních měřeních je často používáno frekvencí řádu stovek kHz, které spadají do oblasti frekvencí středovlnného radiového vysílání. Je tedy zřejmé, že ke zpracování střídavého signálu ze snímací elektrody je možno využít elektroniky používané v radiových přijímačích. Testován byl integrovaný obvod pro středovlnný přijímač, typ TDA 1072A, firmy Philips Semiconductors. Tento obvod, speciálně navržený pro zpracování střídavých signálů používaných frekvencí, nahrazuje několikastupňovou elektroniku ve standardním detektoru – snímání proudu, usměrnění a zesílení signálu. Detektor s tímto obvodem byl použit pro stanovení vodivosti pitných vod<sup>37,38</sup>.

## 6. Závěr

Bezkontaktní impedanční metody byly využity při řešení mnoha praktických analytických úloh, z nichž řada již byla zmíněna v předchozím textu. Jejich hlavní význam, jak již bylo řečeno, leží v oblasti vodivostní detekce iontových látek v separačních metodách. Na katedře analytické chemie, ve spolupráci s partnerskými organizacemi, byla bezkontaktní vodivostní detekce využita dále při elektroforetické separaci a stanovení kationtů v minerálních vodách<sup>39</sup> a při stanovení řady biochemicky či klinicky významných látek<sup>40–42</sup>. Byla dále aplikována i na sledování reakčních mechanismů organických reakcí, v nichž vystupují látky iontové povahy, a které probíhají ve zcela uzavřeném prostoru bez přístupu vzdušného kyslíku<sup>43</sup>.

Závěrem lze říci, že bezkontaktní impedanční metody významně přispívají k řešení obecného problému elektroanalýzy, s nímž se elektroanalytici potýkají od zavedení elektrod z tuhých materiálů (tedy jiných než rtuť v kapající elektrodě) do praktické analýzy. Jde o udržení stabilní aktivity indikační elektrody, která je v klasických metodách v přímém kontaktu s analyzovaným prostředím a tak je vystavena nepříznivému působení matrice analyzovaného vzorku. Je škoda, že bezkontaktní detekce je z principu omezena pouze na metody konduktometrické a dielektrické.

*Práce vznikla při řešení projektů podporovaných MŠMT ČR, výzkumný záměr MSM 0021620857 a GA ČR, grant P206/10/1231.*

## LITERATURA

1. Reilley C. N.: High Frequency Methods, v knize: *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, (Delahay P., ed.). Interscience, New York 1954.
2. Pungor E.: *Oscillometry and Conductometry*. Pergamon Press, Oxford 1965.
3. Haderka S.: *J. Chromatogr.* 91, 167 (1974)
4. Alder J. F., Fielden P. R., Clark A. J.: *Anal. Chem.* 56, 985 (1984).
5. Gaš B., Vacík J.: *Chem. Listy* 74, 652 (1980).
6. Gaš B., Demjaněnko M., Vacík J.: *J. Chromatogr.* 192, 253 (1980).
7. Zemann A. J., Schnell E., Volgger D., Bonn G. K.: *Anal. Chem.* 70, 563 (1998).
8. da Silva J. A. F., do Lago C. L.: *Anal. Chem.* 70, 4339 (1998).
9. Kubáň P., Hauser P. C.: *Electrophoresis* 30, 176 (2009).
10. Pumera M.: *Talanta* 74, 358 (2007).
11. Tůma P., Opekar F., Jelínek I.: *Electroanalysis* 13, 989 (2001).
12. Novotný M., Opekar F., Štulík K.: *Electroanalysis* 17, 1181 (2005).
13. Geraldo J., Brito-Neto A., da Silva J. A. F., Blane L., do Lado C. L.: *Electroanalysis* 17, 1207 (2005).
14. Pumera M., Wang J., Opekar F., Jelínek I., Feldman J., Löwe H., Hardt S.: *Anal. Chem.* 74, 1968 (2002).
15. Wang J., Pumera M., Collins G., Opekar F., Jelínek I.: *Analyst* 127, 719 (2002).
16. Gaš B., Zuska J., Coufal P., van de Goor T.: *Electrophoresis* 23, 3520 (2002).
17. da Silva J. F. A., Guzman N., do Lago C. L.: *J. Chromatogr., A* 942, 249 (2002).
18. Mayrhofer K., Zemann A. J., Schnell E., Bonn G. K.: *Anal. Chem.* 71, 3828 (1999).
19. Tůma P., Opekar F., Štulík K.: *Electrophoresis* 23, 3718 (2002).
20. Kubáň P., Hauser P. C.: *Electrophoresis* 25, 3387 (2004).
21. Tanyaniwa J., Hauser P. C.: *Anal. Chem.* 74, 6378 (2002).

22. Tanyanyiwa J., Hauser P. C.: *Electrophoresis* 23, 3781 (2002).
23. Kubáň P., Hauser P. C.: *Electrophoresis* 25, 3387 (2004).
24. Opekar F.: nepublikované výsledky.
25. Geraldo J., Brito-Neto A., da Silva J. A. F., Blane L., do Lado C. L.: *Electroanalysis* 17, 1198 (2005).
26. Tanyanyiwa J., Schweizer K., Hauser P. C.: *Electrophoresis* 24, 2119 (2003).
27. Chvojka T., Jelínek I., Opekar F., Štulík K.: *Anal. Chim. Acta* 433, 13 (2001).
28. Novotný M., Opekar F., Jelínek I., Štulík K.: *Anal. Chim. Acta* 525, 17 (2004).
29. Novotný M., Opekar F., Jelínek I.: *Chem. Listy* 99, 132 (2005).
30. Zikmundová J., Tůma P., Opekar F.: *J. Sep. Sci.* 31, 353 (2008).
31. Míka J., Opekar F., Coufal P., Štulík K.: *Anal. Chim. Acta* 650, 189 (2009).
32. Hamplová A., Coufal P., Bosáková Z., Opekar F., Kubíček V.: *Chem. Listy* 102, 194 (2008).
33. Hoherčáková Z., Opekar F., Štulík K.: *Electroanalysis* 17, 1924 (2005).
34. Hoherčáková Z., Opekar F.: *Anal. Chim. Acta* 551, 132 (2005).
35. Opekar F., Štulík K., Fišarová M.: *Electroanalysis* 21, 96 (2009).
36. Nádherná M., Opekar F., Štulík K.: *Electroanalysis* 19, 2413 (2007).
37. Opekar F.: *Chem. Listy* 103, 839 (2009).
38. Opekar F., Štulík K., Fenclová K.: *Electroanalysis* 22, 161 (2010).
39. Šolínová V., Jelínek I., Opekar F., Kašička V.: *Chem. Listy* 98, 191 (2004).
40. Tůma P., Samcová E., Opekar F., Jurka V., Štulík K.: *Electrophoresis* 28, 2174 (2007).
41. Tůma P., Samcová E., Opekar F., Štulík K.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 73, 187 (2008).
42. Tůma P., Opekar F., Samcová E., Štulík K.: *Electroanalysis* 20, 477 (2008).
43. Hrdina R., Opekar F., Roithová J., Kotora M.: *Chem. Commun.* 2009, 2314.

**F. Opekar and K. Štulík** (*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague*): **Electrochemical Detection with Electrodes Outside the Test Solution – The Rebirth of Contactless Impedance Methods**

The paper critically discusses the results obtained in the theory of high-frequency impedance sensors (at present, capacitively-coupled contactless conductivity sensors), the principal approaches to designing impedance flow-through cells and their operational parameters, and places them into the world research context. Examples are given of cell designs for continuous-flow and flow-injection analysis, and of detection systems for liquid chromatography and capillary electrophoresis. Cells for batch analyses are also presented and their operational parameters discussed.