

ELEKTROIMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE A JEJÍ VYUŽITÍ V CHEMICKÉ ANALÝZE

MICHAL TATARKOVIČ^a, GABRIELA BRONCOVÁ^a a MARTIN KRONĎÁK^b

^a Ústav analytické chemie, Fakulta chemicko-inženýrská, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^b Ústav jaderného výzkumu Řež, a.s., Husinec-Řež 130, 250 68 Řež
Michal.Tatarkovic@vscht.cz,
Gabriela.Broncova@vscht.cz, Martin.Krondak@ujv.cz

Došlo 27.5.11, přepracováno 2.12.11, přijato 17.1.12.

Klíčová slova: elektroimpedanční spektroskopie, vodivý polymer, kvantitativní analýza

Úvod

Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) je perspektivní technika pro výzkum objemových a mezifázových elektrických vlastností různých druhů pevných nebo kapalných materiálů spojených s vhodným elektrochemickým převodníkem (elektrodovým podkladem). EIS je používána v procesech kontroly baterií, polovodičů, v technologii tenkých filmů, při monitorování koroze¹ a ochrany před ní pomocí různých povlaků^{2–4}. EIS je rovněž úspěšně používána při návrhu a vývoji senzorových systémů^{5,6}.

Náplní předkládané práce je popis teorie metody elektroimpedanční spektroskopie (EIS) v systému složeném z pevné kovové elektrody a na ní elektrochemicky nanesené vodivé vrstvy polymeru a následné použití této metody pro kvantitativní chemickou analýzu modelových vzorků obsahujících anorganické ionty. Použití impedanční spektroskopie pro kvantitativní chemickou analýzu je relativně nové, a tudíž neexistuje jednotná metodika pro vyhodnocení. Je používáno jak klasické vyhodnocení z pohledu EIS, tj. vynášení hodnoty vybraného parametru např. odporu přenosu náboje proti koncentraci analytu, tak méně obvyklé vyhodnocení např. odečet hodnoty impedance při jedné konkrétní frekvenci. V této studii je použita poněkud méně častá galvanostatická EIS, kdy je elektroda při použití nastavení (nulová stejnosměrná složka proudu) méně zatěžována procházejícím proudem než v případě potenciostatické techniky. Neprochází-li systémem elektrický proud, pak nemůže docházet k elektrolyze roztoku a změnám povrchu elektrody vlivem tvorby nerozpustných či omezeně rozpustných produktů elektrochemické reakce.

Teoretická část

Elektrochemický princip

Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS; Electrochemical Impedance Spectroscopy) v klasické potenciostatické variantě je metoda, kdy se na pracovní elektrodu vkládá konstantní potenciál se superponovaným střídavým napětím o určité amplitudě (nejčastěji v rozsahu 5–10 mV) a měří se střídavá složka proudové odezvy. Potenciál je buď zvolen, nebo se měří při potenciálu nezátíženého obvodu (OCP; Open Circuit Potential), což je vlastní potenciál proudově nezátížené (nezapojené) elektrody. Frekvence střídavého napětí se při měření mění s časem. Obvykle se měří od vyšších frekvencí k nižším, protože některé systémy jsou omezené stabilní (vyšší frekvence se měří podstatně rychleji). Používané frekvence se pohybují od 1 MHz do 0,1 mHz a pro měření se obvykle používá potenciostat v tříelektrodovém zapojení. Frekvence se vkládají buď postupně (single-sine technika) nebo superpozicí více frekvencí (typicky 5 nebo 15; multi-sine technika). Výhodou "Single-sine" techniky je vyšší kvalita naměřených dat a lze s ní měřit při vyšších frekvencích, nevýhodou je nízká rychlost měření při nízkých frekvencích (např. doba periody 10 mHz je 100 s). Naproti tomu "multi-sine" technika je sice rychlá, ale její frekvenční rozsah je v závislosti na počtu najednou vkládaných frekvencí shora omezen 3 kHz až 300 Hz (více vkládaných frekvencí znamená nižší rozsah). Pro separaci jednotlivých signálů se používá Fourierova transformace. Výhodou této techniky je, že díky její vyšší rychlosti lze měřit i méně stabilní systémy.

Pro získání impedanční charakteristiky měřeného systému lze použít i obrácený postup a místo modulovaného napětí na elektrodový systém vkládat konstantní stejnosměrný proud se superponovaným střídavým proudem o malé amplitudě. Měřenou veličinou je v tomto případě střídavá složka napětí vybuzeného průchodem proudu. Tato galvanostatická elektroimpedanční spektroskopie je ve srovnání s výše uvedeným potenciostatickým režimem méně častá. Avšak pro měření s vodivými polymery se jeví jako vhodnější. Vodivé polymery jsou komplexní materiály, které mění své vlastnosti (barvu a objem) v závislosti na vloženém potenciálu. Jsou-li mimo elektrický obvod, tedy při OCP, pak jsou v konkrétním oxidačním stavu daném rovnováhou. V okamžiku vložení vybraného potenciálu při potenciostatickém měření dochází nutně k vychýlení z této rovnováhy a ustanovení zcela nové „vnucené“ rovnováhy. Vlastnosti aniontu ovlivňují změnu poměru oxidované a redukováné formy molekul filmu a změnu jeho objemu⁷. Obě veličiny jsou obtížně analyticky využitelné. Naopak při galvanostatickém měření nedochází k výše uvedeným změnám filmu, neboť systém je neustále při svém OCP.

Elektroimpedanční spektroskopie v obou provedeních je používána především ke kvalitativnímu popisu elektrochemického chování systému a obvykle je kombinována s dalšími technikami.

Výhodou EIS je, že poskytuje komplexní popis elektrochemického chování zkoumaného systému, např. informace o kinetice či mechanismu elektrodového děje. Malá excitace způsobí jenom malé „podráždění“ studovaného systému, což redukuje chyby způsobené měřicí technikou. Vložením malé změny potenciálu se navíc nezmění charakteristika děje probíhajícího na elektrodovém systému, ani se příliš nezmění jeho průběh. Výsledek měření současně popisuje jak faradaické, tak i nefaradaické děje, proto je možné z EIS získat informace o mechanismu probíhajícího elektrochemického procesu. Jelikož metoda nezahrnuje změnu potenciálu během měření, lze měřit v roztocích o malé vodivosti, kde u stejnosměrných technik vznikají vážné problémy s kontrolou potenciálu.

Způsob interpretace dat^{8,9}

Na elektrodu je vkládáno napětí a následně měřena proudová odezva, podle Ohmova zákona je tedy měřen odpor systému, protože je však použito střídavé napětí, odpor systému je frekvenčně závislý a označuje se jako impedance. Impedance se vyjadřuje pomocí komplexních čísel a má tedy dvě složky, reálnou a imaginární část, které jsou závislé na frekvenci.

Při interpretaci naměřeného spektra je postupováno tak, že je hledán tzv. ekvivalentní obvod popisující chování systému a naměřená data jsou proložena křivkou popisovanou rovnicí odpovídající uvedenému modelu. Jednotlivé prvky ekvivalentního obvodu by měly mít svou fyzikální interpretaci a výsledný obvod by měl mít co nejmenší počet prvků. Systém je popsán prostřednictvím elektrického zapojení obsahujícího elektrické prvky, které nahrazují skutečný děj probíhající na fázovém rozhraní elektroda-elektrolyt. Ekvivalentní obvod se skládá ze sériových a paralelních kombinací elementů, z nichž některé lze ztotožnit s reálnými prvky z elektrotechnické praxe, některé jsou však specifické pouze pro elektrochemii. V případě reálných prvků se jedná o rezistor, kondenzátor a cívku, kde fyzikální interpretaci rezistoru je odpor roztoku označený (R_s) nebo odpor k přenosu náboje (R_{ct}) a kondenzátor představuje kapacitu elektrické dvojvrstvy (C_{dl}). Fyzikální interpretace indukčnosti je nejednoznačná a v odborné literatuře se objevuje zřídka. Příkladem pro elektrochemii specifických prvků je např. Warburgova či Gerisherova impedance, člen konstantního fázového posunu (CPE; Constant Phase Element), či tangenciální člen (někdy Finite Warburg), atd. Jejich fyzikální interpretace vychází z řešení Fickových zákonů pro konkrétní geometrii povrchu, z kinetických rovnic popisujících elektrochemické reakce na fázovém rozhraní a z termodynamických heterogenních rovnováh. Warburgova impedance popisuje difuzi řízené procesy, CPE představuje v závislosti na konkrétním systému buď nerovnost povrchu elektrody, případně popisuje chování systémů, kde se mění elektrochemická aktivita napříč elektrodou^{10,11} a obdobně lze nalézt interpretaci i pro ostatní prvky.

Jednotlivé prvky sestavené do ekvivalentního obvodu pak popisují celkové chování elektrochemického systému

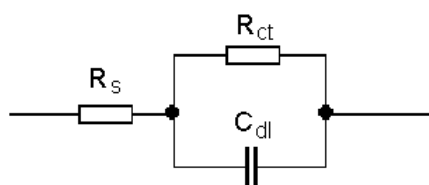
a ovlivňují průběh měřeného proudu (potenciostatické EIS) či napětí (galvanostatická EIS). Impedance rezistoru se s frekvencí nemění a fázový posun napětí a proudu u rezistoru je 0° . Kapacitance kondenzátoru je naopak na frekvenci závislá a fázový posun napětí a proudu je 90° . U Warburgovy impedance dochází k fázovému posunu o 45° . Reálná i imaginární část impedance jsou si tedy při všech frekvencích rovny. Z pohledu ekvivalentních obvodů je chování Warburgovy impedance ve středu mezi projevy rezistoru a kondenzátoru. Warburgovu impedanci stejně jako CPE tak nelze nahradit jednoduchým prvkem či jejich kombinací. Impedance každého prvku je popsána rovnicí⁸ (viz tabulka I) a na základě pravidel pro sériovou a paralelní kombinaci impedancí lze získat matematický popis chování systému, jehož parametry (konstanty) jsou určovány při regresi experimentálních dat. Dokonalá regrese s velmi vysokým a nefyzikálním počtem parametrů není smyslem vyhodnocování.

Výsledkem vyhodnocení měření je ekvivalentní obvod (model systému) včetně parametrů (odpor roztoku, kapacita dvojvrstvy atd.). Nejjednodušším modelem je Randlesova cela, jejímž funkčním jádrem je paralelní kombinace kondenzátoru a odporu (obr. 1).

Při regresní analýze může nastat situace, kdy určité kombinace prvků jsou matematicky ekvivalentní a přitom jednotlivé obvody popisují jiný systém. Pro jejich rozlišení musíme použít jiných technik. Demonstrací tohoto případu může být jednoduchý systém popsán sériovou kombinací kapacity a odporu. Je-li kapacita blíže povrchu elektrody než odpor, pak se jedná o odpor roztoku a kapacitu nevodivé vrstvy na vodivé elektrodě (např. neporušený lak

Tabulka I
Matematický popis jednotlivých prvků ekvivalentního obvodu⁷

Označení, název prvku (parametru)	Vztah
R, odpor	$Z_R = R$
C, kapacitance	$Z_C = \frac{-i}{\omega C}$
L, induktance	$Z_L = i\omega L$
Q, konstantní fázový posun	$Z_Q = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n}$
W, Warburgova impedance	$Z_W = \frac{1}{Y_0\sqrt{j\omega}}$
O, tangenciální člen	$Z_O = \frac{\tanh(B\sqrt{j\omega})}{Y_0\sqrt{j\omega}}$
G, Gerisherova impedance	$Z_G = \frac{1}{Y_0\sqrt{k_a + j\omega}}$



Obr. 1. Schematické znázornění elektrického obvodu pro Randlesovu celu, kde R_s je odpor roztoku, R_{ct} představuje odpor k přenosu náboje a C_{dl} odpovídá kapacitě elektrické dvojvrstvy

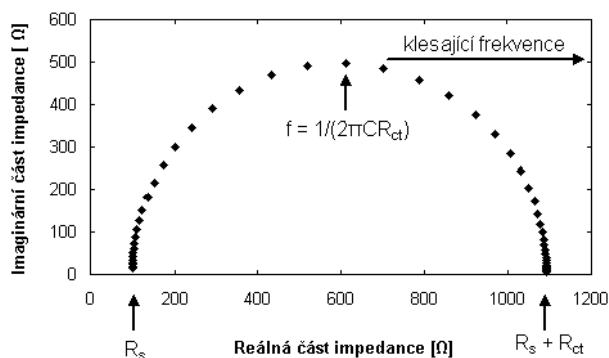
na železném plechu). V opačném případě se kapacita interpretuje jako kapacita elektrické dvojvrstvy a odpor reprezentuje intenzitu elektrochemické oxidace či redukce na povrchu elektrody. Jedná se o dva různé systémy, matematicky je však jedno, zda se jedná o obvod RC nebo CR. Obvody je nutno rozlišit jinak, a proto je EIS často kombinována s dalšími metodami.

Způsob zobrazení dat^{8,9}

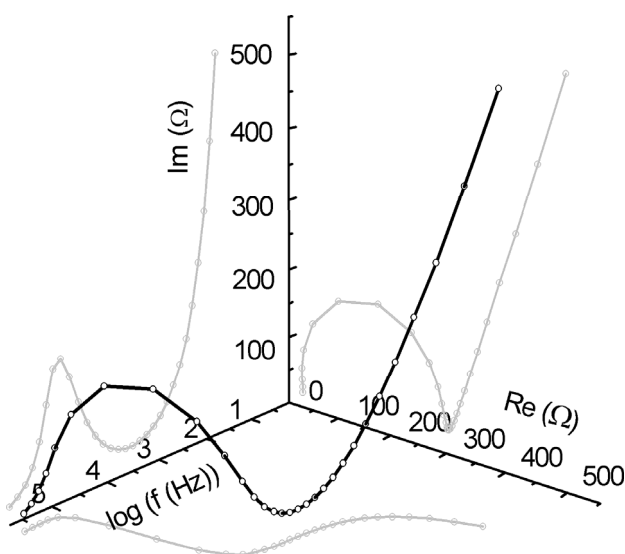
Vydělením vkládaného napětí vzorkovaným proudem či vzorkovaného napětí vkládaným proudem při galvanostatické EIS je získána impedance Z (s reálnou a imaginární složkou), jež lze přepočítat na fázový posun θ ($\tan \theta = \text{Im} / \text{Re}$) a absolutní hodnotu impedance (magnitudu) $|Z|$ ($|Z| = \sqrt{\text{Re}^2 + \text{Im}^2}$), kde Re znamená reálnou část impedance a Im imaginární část impedance.

Potřeba zobrazit závislost tří veličin zároveň, a to frekvence, fázového posunu a absolutní hodnoty impedance, vede k existenci několika komplementárních zobrazení, z nichž každé zdůrazňuje (vzdvihuje) jiný rys systému. Nejpoužívanějšími jsou tzv. Nyquistův graf a Bodeův graf. U Nyquistova grafu vynášíme imaginární složku impedance proti její reálné složce. Graf tedy explicitně neobsahuje nezávislou proměnnou – frekvenci. V případě Bodeova grafu je vynášena absolutní hodnota impedance proti frekvenci, která je vynášena v logaritmickém měřítku nebo se vynáší fázový posun proti frekvenci. Vše se znázorní buď do jednoho grafu s dvěma osami y, nebo do dvou samostatných grafů.

Na obr. 2 je Nyquistův graf pro Randlesovu celu. Tato celá představuje nejjednodušší model rozhraní elektroda-roztok. Pro vysoké frekvence se kondenzátor chová jako vodič, celková impedance je dána pouze odporem R_s . Pro nízké frekvence se chová kondenzátor jako izolant, celková impedance je pak dána součtem odporu R_s a R_{ct} . Změny vodivosti roztoku (R_s) způsobí pouze posun kruhu po ose x. Odpor k přenosu náboje (R_{ct}) mění velikost půlkruhu (pro Randlesovu celu je to přesně půlkruh). Změna kapacity se v Nyquistově grafu projeví změnou rozložení bodů po/na půlkruhu. Při příliš velké kapacitě jsou všechny body v první půlce, to znamená, že půlkruh není úplný. Analogicky pro příliš malou kapacitu chybí první část půlkruhu (opět platí pouze pro Randlesovu celu).



Obr. 2. Nyquistův graf pro Randlesovu celu



Obr. 3. Příklad zobrazení impedančního spektra ve 3D

Další možnosti zobrazení včetně 3D grafů jsou používány mnohem méně. Příklad, který dobře ilustruje problém vícedimenzionality EIS, je na obr. 3, přestože graf je ve třech dimenzích, chybí zobrazení fázového posuvu (na grafu je spolu s frekvencí vynesena reálná a imaginární část impedance).

Současný stav využití EIS v kvantitativní chemické analýze

V relativně chudé primární literatuře o využití elektroimpedanční spektroskopie v kvantitativní chemické analýze se lze setkat s několika typy konstrukce elektrod. První možností je nanášení vodivého polymeru na podkladový materiál. Vodivý polymer může být použit buď jako citlivá vrstva¹² nebo může sloužit jako nosič pro zachycení inoforů¹³, které se používají v iontově selektivních

elektrodách. V průběhu měření lze sledovat difuzi analytu do/z polymerní vrstvy (deponované na elektrodě) na základě tvaru naměřených elektroimpedančních spekter. Difuze je v ekvivalentním obvodu popsána odporem proti přenosu hmoty nebo Warburgovou impedancí. Druhou možností konstrukce elektrod je zakrytí povrch elektrody nevodivou vrstvou a zabránit tak přístupu sondy, zpravidla redoxně aktivní látky (obvykle směs $K_4[Fe(CN)_6]$ a $K_3[Fe(CN)_6]$), která je přidávána do každého měřeného roztoku, k povrchu elektrody. Stanovení analytu je v tomto případě prováděno nepřímou na základě omezeného přístupu této redoxní složky k povrchu elektrody¹⁴. Vyhodnocovanou veličinou je fázový úhel¹⁵, kapacita elektrické dvojvrstvy¹⁶, odpor proti přenosu náboje^{14,17} nebo impedance za konstantní frekvence¹⁸. Samoskladná thiolová vrstva nebo vodivý polymer jsou nanášené na zlaté elektrodě jako podkladová vrstva, která je chemicky modifikována úseky DNA^{14,15} nebo protilátkou¹⁸. V přítomnosti vhodného analytu dojde např. k hybridizaci dvou komplementárních vláken DNA^{14,15} nebo interakci antigen-protilátka¹⁸ a vznikne struktura, která neprostopně zakryje povrch elektrody, brání přístupu sondy a dochází ke změně EIS signálu. Vedle pevné elektrody lze použít jako nosič i zlaté nanočástice^{16,17}, na kterých jsou pak nanášené např. oligonukleotidy s thiolovou skupinou.

Experimentální část

Chemikálie ($CaCO_3$, KCl , KNO_3 , Na_2SO_4 , $NaCl$, $NaClO_4$) byly zakoupeny od firmy Lachema, a.s., ČR v čistotě p.a. Pro polymerizaci byly použity thiofen (Sigma-Aldrich, 98%), acetonitril (Sigma-Aldrich, 99,5%) a chloristan tetrabutylamonný (Fluka, čistý).

K měření byl využit víceúčelový přístroj μ -Autolab III (ECO Chemie, Holandsko) s příslušným ovládacím programem Autolab NOVA 1.5 a s přidavným modulem pro impedanční spektroskopii FRA2. Měření byla prováděna v galvanostatickém módu s nulovou stejnosměrnou složkou, střídavá složka měla amplitudu 9,9 μA . Relativně vysoká amplituda vkládaného střídavého proudu umožnila měření v celém zvoleném frekvenčním rozsahu. Použití nižší amplitudy neumožnilo měření vysokých frekvencí na naší použitém přístroji. Byla použita "single-sine" technika s frekvencemi od 0,50 MHz do 50,52 Hz (celkem 30 bodů). Bylo použito tříelektrodové zapojení: pracovní Pt terčíková elektroda (ÚOCHB, AV ČR), referentní argentochloridová elektroda s integrovaným solným můstkem (typ 6.0729.100, Metrohm, Švýcarsko) plněným 3 M KCl a 0,1 M KNO_3 a pomocná Pt plíšková elektroda (typ PRS02, Labio, Česká republika). Elektroimpedanční měření byla prováděna s holou Pt terčíkovou elektrodou (o ploše 0,7 mm^2) a elektrodou potaženou vrstvou polythiofenu (PTh)¹⁹. Pt elektroda byla před měřením vyleštěna jemným práškem uhlíčitánu vápenatého, opláchnuta vodou a její povrch byl aktivován cyklováním od -300 do 1800 mV v 0,5 M H_2SO_4 , při rychlosti skenování 50 $mV s^{-1}$, s počtem cyklů 10. Polythiofen byl nanášen na povrch Pt

elektrody metodou cyklické voltametrie²⁰ v rozsahu potenciálu od -200 do 1900 mV, při rychlosti skenování 100 $mV s^{-1}$, s počtem cyklů 6. Po přípravě byly polymerní elektrody opláchnuty a ponořeny do destilované vody po dobu jednoho týdne, aby se elektrody stabilizovaly a zbavily reaktivních intermediátů vznikajících při polymerizaci.

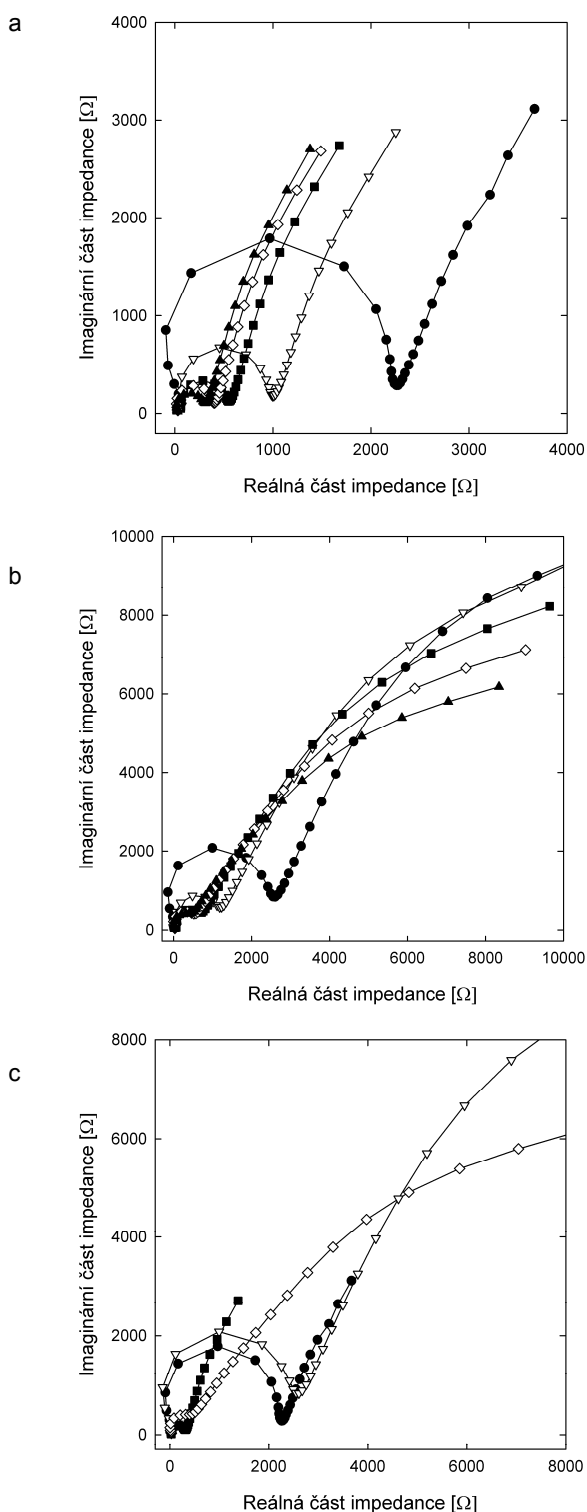
Pro měření impedančních spekter byly připraveny roztoky anorganických solí Na_2SO_4 , $NaCl$ a $NaClO_4$ o koncentraci 0,01, 0,025, 0,05, 0,075 a 0,1 $mol l^{-1}$ rozpuštěné v destilované vodě. Po ponoření pracovní elektrody do analytu se vyčkalo 2 minuty na ustálení signálu a poté bylo zahájeno měření. Měření byla prováděna výhradně v přítomnosti kyslíku. Doménu současných elektroanalytických metod jsou jednoznačně elektrochemické senzory používané většinou pro screeningová měření v přítomnosti rovnovážné koncentrace kyslíku. Významnou výhodou naší prezentované metody je právě schopnost pracovat v přítomnosti kyslíku.

Po měření byly elektrody opláchnuty destilovanou vodou a osušeny buničinou. Pokud s polymerními elektrodami nebylo měřeno, byly uchovávány ve zkumavkách v destilované vodě. Ke zpracování dat byla použita metoda analýzy principiálních komponent (PCA) v programu „The Unscrambler 9.7“ (Camo, Norsko).

Výsledky a diskuse

Popis charakteristik naměřených elektroimpedančních spekter

Pro měření impedančních spekter byly použity holá Pt elektroda a elektrody potažené polymerní vrstvou polythiofenu (PTh). V naměřených impedančních spektrech znázorněných v Nyquistově grafu byly vždy pozorovány následující rysy: *i*) půlkruh (odpovídající přenosu náboje²¹), *ii*) následovalo minimum a *iii*) vzrůstající křivka (odpovídá difuzi iontů²¹). Porovnáním jednotlivých impedančních spekter bylo zjištěno, že u všech elektrod klesá poloměr půlkruhu s narůstající koncentrací roztoků anorganických solí (viz obr. 4). Spektra holé platinové elektrody byly „celé“ půlkruhy, to znamená „prořezlé“ až na úroveň prvního naměřeného bodu, následované narůstající křivkou zhruba pod úhlem 45° (viz obr. 4a). Naproti tomu půlkruh ve spektrech PTh elektrody nebyl celý, to znamená, neklesal až na úroveň počátečního bodu a dokonce výrazněji ubýval s narůstající koncentrací soli (viz obr. 4b). Efekt úbytku půlkruhu s narůstající koncentrací soli byl výraznější v pořadí $Na_2SO_4 > NaCl > NaClO_4$. Ve spektrech PTh elektrod byla rovněž pozorována narůstající lineární část, která se následně zakřivovala. Dále ze srovnání spekter pro jednotlivé anionty vyplynulo, že se anionty seřadily z hlediska posunu po ose x (efekt vodivosti) v pořadí SO_4^{2-} , Cl^- a ClO_4^- , kdy ClO_4^- vykazoval největší impedanci (nejvíce se posouval vpravo po ose x). Stejně pořadí iontů zůstalo zachováno i v případě velikosti odezvy na změnu koncentrace iontů. V případě sranů byla pozorována nejmenší odezva na změnu koncentrace



Obr. 4. Impedanční spektra elektrod ponořených v sadě roztoků Na_2SO_4 o koncentracích \bullet – 0,01, ∇ – 0,025, \blacksquare – 0,05, \diamond – 0,075, \blacktriangle – 0,1 mol l^{-1} ; a) Pt elektroda, b) PTh elektroda, c) porovnání odezvy Pt (\bullet – 0,01 a \blacksquare – 0,1 mol l^{-1}) a PTh (∇ – 0,01 a \diamond – 0,1 mol l^{-1})

a u chloristanů pak největší odezva. S koncentrací se rovněž měnila vzdálenost počátečního bodu spekter (efekt vodivosti).

V závislosti na měřené koncentraci analytu bylo pozorováno, že se vedle změny velikosti půlkruhu mění i velikost fázového posunu mezi elektrickým napětím a proudem v lokálním minimu. Z literatury je známo, že vodivost roztoku je závislá na koncentraci sledovaného analytu a v Nyquistově grafu se projevuje jako posun křivky po ose x (cit.^{2,8}). Z důvodu odstranění tohoto vlivu byla u všech dat nejdříve provedena korekce odečtením posunu na ose x tak, že grafy byly posunuty do stejného počátečního bodu.

Holá platinová elektroda, která má dobré vlastnosti ve smyslu přenosu náboje a značné adheze na ní generovaných polymerních filmů, vykazuje nežádoucí odezvu na halogenidové a další ionty^{22,23}. Platina sama o sobě ochotně reaguje na přítomnost redoxních systémů (např. kyseliny askorbové a jodidu), proto byla snaha tento jev eliminovat použitím galvanostatické techniky. V případě nanesení vodivého polymeru na podkladovou Pt je majoritním redoxním procesem redukce/oxidace filmu vodivého polymeru deponovaného na povrchu platinové elektrody. Tento majoritní redoxní proces je ovlivňován přítomnými protionty (v případě předkládané práce analytem). Toto ovlivnění pak ústí ve změnu naměřeného elektroimpedančního spektra, která je projevem kvalitativní informace. Avšak detailní popis redoxního chování není potřebný pro kvantitativní vyhodnocení.

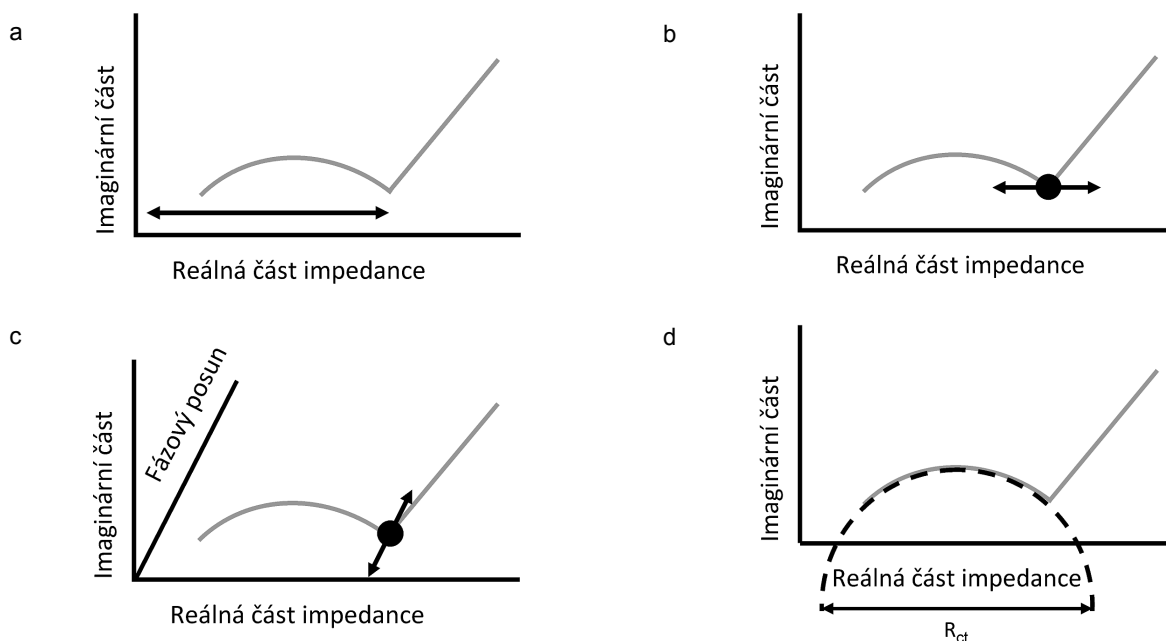
Způsoby vyhodnocení elektroimpedančních spekter

Jelikož v literatuře není dosud popsána metodika pro vyhodnocení kvantity (množství) sledovaného analytu z elektroimpedančních spekter, byly navrženy čtyři postupy²⁰ a to:

- i) posun lokálního minima po ose x (obr. 5a),
- ii) reálná část impedance při konstantní frekvenci (obr. 5b), kdy frekvenci je obecně nutno volit takovou, kde se spektra výrazně liší, proto byla zvolena oblast kolem lokálního minima. Frekvence byla konstantní pro daný analyt a elektrodu.
- iii) fázový posun v lokálním minimu (obr. 5c),
- iv) proložení půlkruhu Randlesovým obvodem (obr. 5d). Odezva námi vybraného systému sice neodpovídá jednoduchému Randlesovu obvodu, avšak je-li potřeba vybrat model jediný, pak Randlesův obvod je velmi vhodnou, ne-li jedinou volbou. Všechny záznamy všech analytů pro všechny koncentrace vykazovaly zřetelný půlkruh, jehož poloměr může být korelovan s koncentrací analytu. Pro kvantifikaci tohoto kruhu bylo proto použito fitování Randlesovým obvodem.

V tabulce II jsou uvedeny zvolené parametry zjištěné čtyřmi metodami, které byly vyneseny do grafu proti koncentraci.

Naměřené závislosti byly proloženy lineární regresí a následně byly porovnány koeficienty spolehlivosti (R^2), směrnice a úseky. Koeficienty spolehlivosti (R^2) jednotlivých



Obr. 5. a) Vyhodnocení posunu minima po ose x; b) Vyhodnocení impedance při konstantní frekvenci; c) Vyhodnocení fázového posunu v minimu; d) Proložení Randlesovým obvodem

Tabulka II

Název a označení parametru zvolené metody vynášeného při koncentrační závislosti

Způsob vyhodnocení	Vynášený parametr	Označení
posun lokálního minima po ose x	reciproká reálná část impedance ^a	$R_{ct \text{ min}} (1/R)$
reálná část impedance při konstantní frekvenci	reciproká reálná část impedance ^a	$R_{ct \text{ konst. } f} (1/R)$
fázový posun v lokálním minimu	fázový úhel	fáz. posun
proložení půlkruhu Randlesovým obvodem	kapacitní složka konduktance	CPE

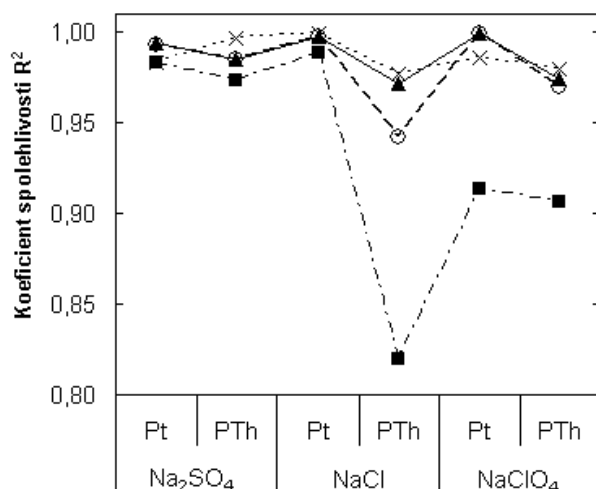
^a V případě posunu minima a impedance za konstantní frekvence bylo nutné vynášet reciproční hodnotu, aby byla závislost lineární

kalibrací jsou vyneseny na obr. 6, ze kterého je patrné, že nejlepší metodou je proložení půlkruhu Randlesovým obvodem ($R^2 = 0,9765$ až $0,9989$) a velice dobrou metodou je odečet reálné části odporu v lokálním minimu ($R^2 = 0,9713$ až $0,9996$) nebo reálné části odporu za konstantní frekvence ($R^2 = 0,9422$ až $0,9991$). Poněkud horší výsledky poskytuje metoda fázového posunu zvláště v případě použití polythiofenu pro sledování NaCl.

Z naměřených kalibračních závislostí byly dále vyhodnoceny směrnice odezvy. Směrnice odezvy neboli citlivost odráží změny hodnot parametrů ($R_{ct \text{ min}}$, $R_{ct \text{ konst.}}$, fáz. posun a CPE) v závislosti na měřené koncentraci iontů. Jedním z důležitých předpokladů výběru anorganických solí je jejich afinita k testovanému povrchu, v našem případě k nanosenému vodivému polymeru PTh. Afinita ion-

tu k povrchu souvisí s povahou iontu, která je dána Hofmeisterovou řadou popisující míru lipofility iontu. Měřené anorganické soli měly různou lipofilitu^{24,25}, tj. různou pozici v Hofmeisterově řadě, což se promítlo do výsledných dat. Konkrétně se jednalo o hydrofilní Na_2SO_4 , NaCl a lipofilní NaClO_4 . Rozdíl v lipofilitě mezi Na_2SO_4 a NaCl je mnohem větší než mezi NaCl a NaClO_4 .

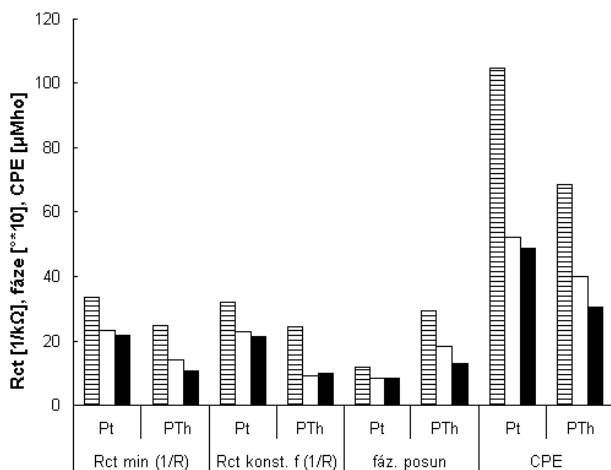
Ze srovnání směrnice kalibračních přímek elektrod vyplynulo, že lze úspěšně rozlišit jednotlivé ionty i v případě korekce vodivosti roztoku (rozdíly mezi ionty nejsou tudíž dány vodivostí roztoků). Rozlišení iontů je pozorováno v případě použití jakékoli navržené metody vyhodnocení. V případě vynesení směrnice závislosti na druhu iontu se, mimo klasickou metodu EIS (proložení půlkruhu), jako nejlepší ukázala metoda posunu lokálního



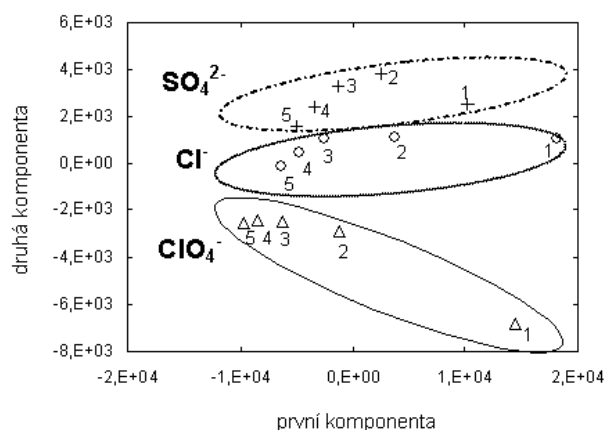
Obr. 6. Srovnání koeficientů spolehlivosti (R^2) pro obě elektrody a všechny analyty, ▲ R_{ct} min ($1/R$), ○ R_{ct} konst. f ($1/R$), ■ fáz. posun, × CPE

minima po ose x, kdy na obr. 7 je pozorován největší rozdíl ve výškách sloupců pro jednotlivé ionty. Při vyhodnocení směrnice závislosti se projevil vliv podkladového materiálu, kdy v případě nanesení PTh na platinovou elektrodu, elektroda ukazuje lepší rozlišení druhu iontu ve srovnání s holou Pt elektrodou. Bylo zjištěno, že výška sloupce (velikost směrnice) je závislá na lipofilitě měřeného iontu. Z obr. 7 je dále patrné, že Pt elektroda vykazovala oproti PTh elektrodě vyšší hodnotu směrnice, což je dáno větší vodivostí povrchu.

K rozpoznání kvality i kvantit sledovaného analytu lze použít metodu PCA, kdy byly zpracovány absolutní



Obr. 7. Směrnice závislosti parametrů (R_{ct} min, R_{ct} konst. f , fáz. posunu a CPE) na druhu iontu (▨ Na₂SO₄, □ NaCl, ■ NaClO₄)



Obr. 8. Rozlišení druhu a koncentrace anorganických aniontů pomocí PCA pro polythiofenovou elektrodu

hodnoty impedancí. Na obr. 8 je znázorněna PCA pro polythiofenovou elektrodu, kde jsou vidět tři oddělené shluky, které jsou pro názornost ohraničeny elipsou. Každý shluk odpovídá jinému iontu. Pozice shluku je opět ovlivněna lipofilitou iontu. Zároveň je zde možné dobře rozpoznat odlišné koncentrace měřeného iontu, kdy číslem 1 je označena nejvyšší koncentrace a číslem 5 nejnižší koncentrace měřeného iontu. V případě použití PCA pro holou Pt elektrodu nelze rozpoznat jednotlivé ionty, ale lze odlišit pouze koncentrace iontů. Tato skutečnost koresponduje s tím, že PCA bere spektrum jako celek, tudíž lze rozpoznat i tvar spektra. V případě Pt elektrody druh iontu neovlivňoval tvar spektra, kdežto u PTh elektrody docházelo k výrazným změnám ve tvaru spektra (ubývání půlkruhu, posun lokálního minima).

Závěr

Cílem práce bylo vyzkoušet možnosti aplikace málo využívané galvanostatické EIS pro měření kvantitativního složení vzorků, která je podle našeho názoru vhodnější než metoda potenciostatická. Popsanou metodikou byly úspěšně testovány i další vzorky, jako řepný cukr, sojový lecitín a kravské mléko s rozdílným obsahem tuku. Skutečnost je o to zajímavější, že tyto látky nejsou elektrochemicky aktivní. Tyto experimenty budou předmětem dalšího článku. Opakovatelnost měření je z pohledu EIS výborná. Naměřili se spektra bezprostředně po sobě ve stejném roztoku, je shoda absolutní. I po výměně roztoku za roztok ze zásobní láhve je rozdíl sotva pozorovatelný. Problém „dlouhodobé“ opakovatelnosti je dán stabilitou připravovaných polymerů, které se časem i pouhým stáním mění. Při kalibraci je nutno používat stejnou elektrodu, což je dáno

jednak podkladovým materiálem, který se díky pórům v polymeru promítá do odezvy, a dále konkrétním uspořádáním polymeru na povrchu elektrody.

Autoři tímto děkují MŠMT za podporu v rámci výzkumného záměru č. MSM 6046137307.

LITERATURA

- Barsoukov E., Macdonald J. R.: *Impedance spectroscopy Theory, Experiment, and applications*. J. Wiley, New Jersey 2005.
- Wallace G. G., Spinks G. M., Kane-Maquire L. A. P.: *Conductive Electroactive Polymers – Intelligent Polymer Systems*, 3. vyd. Taylor & Francis Group, Boca Raton 2009.
- Amirudin A., Thierry D.: *Prog. Org. Coat.* 26, 1 (1995).
- Vogelsang J., Strunz W.: *Mater. Corros.* 52, 462 (2001).
- K'owino I. O., Sadik O. A.: *Electroanalysis* 17, 2101 (2005).
- Guan J. G., Miao Y. Q., Zhang Q. J.: *J. Biosci. Bioeng.* 97, 219 (2004).
- Kronďák M.: *Diplomová práce*. VŠCHT Praha, Praha 2001.
- Orazem M. E., Tribollet B.: *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Wiley, New Jersey 2008.
- Lisdat F., Schäfer D.: *Anal. Bioanal. Chem.* 391, 1555 (2008).
- Pajkossy T., Nyikos L.: *J. Electroanal. Chem.* 332, 55 (1992).
- Hill R. M., Dissado L. A.: *Solid State Ionics* 26, 295 (1988).
- Benito D., Gabrielli C., Garcia-Jareno J. J., Keddani M., Perrot H., Vicente F.: *Electrochem. Commun.* 4, 613 (2002).
- Cortina-Puig M., Munoz-Berbel X., Valle M., Munoz F. J., Alonso-Lomillo M. A.: *Anal. Chim. Acta* 597, 231 (2007).
- Ying X., Hong C., Pin-Gang H., Yu-Zhi F.: *Electroanalysis* 16, 150 (2004).
- Spires J. B., Peng H. W., David E., Wright B. E., Soeller C., Travas-Sejdic J.: *Biosens. Bioelectron.* 24, 928 (2008).
- Liu X., Duckworth P. A., Wong D. K. Y.: *Biosens. Bioelectron.* 25, 1467 (2010).
- Zhang K., Yhang Y.: *Electroanalysis* 22, 673 (2010).
- Tully E., Higson S. P., O'Kennedy R.: *Biosens. Bioelectron.* 23, 906 (2008).
- Can M., Pekmez K., Pekmez N., Yildiz A.: *Turkish J. Chem.* 22, 47 (1998).
- Tatarkovič M.: *Diplomová práce*. VŠCHT Praha, Praha 2010.
- Bott A. W.: *Curr. Sep.* 19, 71 (2001).
- Lukas C. A., Markovic N. M., Ross P. N.: *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 55, 7964 (1997).
- Simonet J.: *Electrochem. Commun.* 5, 439 (2003).
- Schmidtchen F. P., Berger M.: *Chem. Rev.* 97, 1609 (1997).
- Bianchi A., Bowman-James K., Garcia-Espana E.: *Supramolecular Chemistry of Anions*, Wiley-VCH, New York 1997.

M. Tatarkovič^a, G. Broncová^a, and M. Kronďák^b
^aDepartment of Analytical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague, ^bInstitute of Nuclear Research Řež near Prague): **Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Application in Chemical Analysis**

A brief introduction to the theory of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and its application in chemical analysis using a system of metal electrodes with chemically or electrochemically deposited a sensitive layers. Galvanostatic EIS provides an electrode response to AC perturbation as a function of AC frequency. A constant DC together with superimposed AC is applied to the electrode. The measured quantity is the AC component of the voltage induced by the applied current. A Pt electrode coated with electrochemically generated polythiophene was used for measurement of impedance spectra. Galvanostatic EIS was applied in both quantitative and qualitative chemical analysis of model samples containing inorganic ions. Different methods of impedance spectra analysis were used and compared. In quantitative evaluation of impedance spectra, three methods (local minimum shift, impedance at constant AC frequency and phase shift of local minimum) were tested. The most suitable evaluation method was the first mentioned one. The simultaneous qualitative and quantitative analyses can be monitored using the principal component analysis. The method confirmed the recognition of ions with polythiophene electrode only.