

University of Groningen

## Design and optimization of electrochemical detectors for HPLC and flow analysis systems

Brunt, Kommer

**IMPORTANT NOTE:** You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

*Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*

1980

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*

Brunt, K. (1980). Design and optimization of electrochemical detectors for HPLC and flow analysis systems  
Groningen: s.n.

**Copyright**

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

**Take-down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

## SAMENVATTING

In dit proefschrift worden twee nieuwe electrochemische detectoren beschreven. De differentiële amperometrische detector is speciaal ontworpen voor de hoge druk vloeistof chromatografie, terwijl de amperometrische detector die berust op het principe van een roterende "wall-jet" electrode ook zeer goed bruikbaar is in combinatie met "continuous flow analysis" en "flow injection analysis".

Na een korte motivatie van het onderzoek in hoofdstuk 1, wordt in hoofdstuk 2 een overzicht gegeven van de ontwikkeling van de electrochemische detector vanaf 1940. Verschillende typen electrochemische detectoren worden besproken, zoals de polarografische detector, de amperometrische detector, de coulometrische detector, de potentiometrische detector, de conductometrische detector en de permittiviteits detector.

In hoofdstuk 3 wordt de differentiële amperometrische detector beschreven. Deze detector berust in wezen op het zelfde principe als een differentiële refractometer detector of een UV detector met monster en referentie cel. Deze beide detectoren meten geen absolute veranderingen in de grootte van de brekingsindex of in de mate van de UV adsorptie in het kolom eluent, maar zij meten de verandering van de waarde in deze parameters ten opzichte van een referentie oplossing. Analoog hieraan meet de differentiële amperometrische detector het verschil in de electrochemische activiteit tussen het kolom eluent en een referentie vloeistofstroom in plaats van de absolute electrochemische activiteit van het kolom eluent. Het voordeel van deze meetwijze is onder meer dat automatisch gecompenseerd wordt voor (hoge) achtergrondstromen die kunnen ontstaan door de samenstelling van het dragerelectrolyet in de mobiele fase, door de keuze van de electrode potentiaal en door electrochemisch active verontreinigingen in de mobiele fase (b.v. zuurstof en sporen metaal opgelost uit de HPLC pomp en leidingen).

In principe bestaat de differentiële amperometrische detector uit twee identieke amperometrische detectoren die elektronisch gekoppeld zijn via een verschil versterker. Als doorstroom cellen zijn "thin-layer" cellen gebruikt.

Als test stof werd ascorbine zuur gekozen. In combinatie met ionenwisselaar chromatografie (Nucleosil SB-10 kolom), was het mogelijk om met de detector minder dan 1 ng ascorbine zuur kwantitatief te meten. Het lineair dynamisch bereik van de detector is meer dan drie grootte orders.

Tenslotte is de respons van de differentiële amperometrische detector vergeleken met de respons van een commerciële UV detector, waarbij wederom ascorbine zuur als test stof werd gebruikt. Het bleek dat de detectie limiet van de electrochemische detector beduidend lager was dan de detectie limiet van de UV detector.

Hoofdstuk 4 en 5 beschrijven enige toepassingen van de differentiële amperometrische detector.

Hoofdstuk 4 gaat in op de bepaling van menadion (vitamine K3) in test oplossingen met behulp van "reversed phase" vloeistof chromatografie, waarbij de differentiële amperometrische detector het menadion door middel van reductie detecteert.

De respons van de detector is wederom vergeleken met de respons van de eerder genoemde UV detector. De detectie limiet van de electrochemische detector bleek ongeveer een factor 10 lager te liggen (0.5 ng menadion per 20 µl monster) dan de detectie limiet van de UV detector.

In hoofdstuk 5 wordt de bepaling van enige tricyclische antidepressiva (imipramine, chloorimipramine en hun desmethyl metabolieten) met behulp van "reversed phase" vloeistof chromatografie in combinatie met de differentiële detector, beschreven.

Allereerst is het electrochemisch gedrag van deze verbindingen onderzocht, zowel reductief (gelijkstroom, puls en differentiële puls polarografie) als oxydatief ("sweep" en cyclische voltammetrie en potentiostatische coulometrie).

Imipramine en chloorimipramine blijken zogenaamde katalytische stromen te veroorzaken bij zeer negatieve potentialen van de druppelende kwik electrode (-1.7 V vs. SCE). De desmethyl metabolieten zijn echter niet polarografisch actief.

Door middel van oxydatie kunnen de bovengenoemde antidepressiva wel bepaald worden met de electrochemische detector.

Hoofdstuk 6 beschrijft de constructie van een detector doorstroom cel waarin een roterende schijf electrode (RDE) is gemonteerd. Het gebruik van een RDE is om een tweetal redenen voordelig. Ten eerste vermindert door het roteren van de electrode de dikte van de diffusie laag aan het electrode oppervlak. Hierdoor nam de gevoeligheid van de detector aanzienlijk toe. Ten tweede wordt de dikte van de diffusie laag nu voornamelijk bepaald door de rotatie snelheid van de RDE. Dit had tot gevolg dat de detector respons nagenoeg onafhankelijk is geworden van het debiet.

Het roteren van de electrode in de doorstroom cel beïnvloedde in geringe mate de piekvorm. De RDE werkte evenwel niet als een mixer in de cel en deed in geen geval de scheiding teniet welke met de chromatografische kolom was verkregen.

De detector werd getest zowel in combinatie met HPLC (test mengsel bestaande uit dopamine, noradrenaline en 3,4-dihydroxyfenylazijnzuur) als met lucht gesegmenteerde "continuous flow analysis" (test oplossing dopamine) als met "flow injection analysis" (test oplossing kaliumhexacyanoferraat(II)). In combinatie met "continuous flow analysis" kon minder dan  $1 \text{ ng ml}^{-1}$  dopamine gedetecteerd worden en in combinatie met HPLC lag de detectie limiet in het picogram gebied.

Hoofdstuk 7 geeft een beschrijving van het respons oppervlak van de detector met de RDE in combinatie met "continuous flow analysis". Het respons oppervlak werd gemeten als functie van monster concentratie, debiet, rotatie snelheid van de RDE en "nozzle height". Kaliumhexacyanoferraat(II) en ascorbine zuur werden als test stoffen gebruikt.

Tenslotte werd het stromingspatroon van het monster in de doorstroom cel fotografisch vastgelegd (motor drive fototoestel, drie foto's per seconde) door gekleurde monsters in de cel te introduceren.