**Zeitschrift:** Jahrbuch der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft. Wissenschaftlicher und administrativer Teil = Annuaire de la Société Helvétique des Sciences Naturelles. Partie scientifique et administrative

**Herausgeber:** Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

**Band:** 160 (1980)

**Artikel:** Prinzipien der Elektroanalyse

**Autor:** Schmidt, Eberhard

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-90788

**Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

**Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

**Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

**Download PDF:** 12.07.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch**

# Prinzipien der Elektroanalyse

Eberhard Schmidt

Die jüngste Entwicklung der Instrumentalanalytik ist u.a. gekennzeichnet durch eine Wiederbelebung des Interesses an dynamischen, d.h. auf Farady'schen Ladungsumsätzen an strombelasteten Elektroden beruhenden Methoden der Elektroanalyse.
Verfahren dieses Typs sind in Form der konventionellen Gleichspannungspolarographie seit langem etabliert, haben jedoch, vor allem in den sechziger Jahren, beträchtliche Bedeutungseinbussen erlitten, da sie in der klassischen Konfiguration Tropfelektrode/DC-Polarisation modernen nicht-elektrochemischen Instrumentalmethoden in entscheidenden Punkten unterlegen sind. Die wesentlichen Schwächen sind

– *Begrenzte Empfindlichkeit:* Der extrem hohe Ladestrom am wachsenden Tropfen bedingt zusammen mit einem ineffizienten (da weitgehend diffusiven) Transportregime des Analyten ein ungünstiges Signal/Untergrund-Verhältnis, welches das zugängliche Konzentrationsgebiet auf $\gtrsim 10^{-5}$ M beschränkt.
– *Mangelnde Signalökonomie:* Im semi-infiniten Transportraum ist nur ein verschwindender Bruchteil der vorhandenen Depolarisationsmenge direkt am Elektrodenumsatz beteiligt, da die Ausdehnung der Diffusionsschicht innerhalb der üblichen Versuchszeiten nur wenige µm erreicht. Die Folge ist ein höchst unvorteilhaftes Antwortverhalten auf Stoffmengensignale, indem Molzahländerungen nur stark abgeschwächt in Konzentrationsänderungen umgesetzt, und Fluss-Signale nur stark gedämpft wiedergegeben werden. Nicht-statische Analysenprobleme wie die Registrierung des Outputs schwacher Quellen oder die absolutcoulometrische Ermittlung von Spurenbestandteilen sind daher kaum zu lösen.
– *Ungenügende Trennschärfe in Vielstoffsystemen:* Der Raumbedarf der polarographischen Stufe liegt bei $\gtrsim 0.1$ V, was immerhin $\sim 3$–10% der Breite des nutzbaren Potentialfensters (1–3 V) entspricht. Die direkte Trennung von Homologen organischer Redoxsysteme oder von Nachbarn in der Spannungsreihe der Metalle bereitet daher erfahrungsgemäss fast unüberwindliche Schwierigkeiten.

Zur Behebung dieser Defekte existieren nunmehr eine Reihe einfacher, aber wirksamer Strategien, die die Leistung auch der klassischen Methoden merklich verbessern und darüber hinaus neue, attraktive Einsatzmöglichkeiten eröffnen. Die ihnen zugrunde liegenden Prinzipien, nämlich

1. die Anwendung *spezieller Signalformen und Polarisationsroutinen* zur Verbesserung der S/U-Relation,
2. der Einsatz von *Elektrodensystemen konstanter Oberfläche mit konvektivem Transport* zur Reduktion des Ladestroms und Hebung der Transporteffizienz,
3. die *Beschränkung des Transportraums* zur Entdämpfung der Konzentrationsantwort, und
4. die *Kombination mit nicht-elektrochemischen Trennverfahren* zur Erhöhung des Auflösungsvermögens,

werden im folgenden kurz skizziert.

Ad 1. Ladestrom und (diffusionskontrollierte) Faraday'sche Elektrodenreaktion zeigen ein grundverschiedenes Antwortverhalten, indem das zugehörige Ersatzschaltbild im ersten Fall einem RC-Glied, im zweiten einer Übertragungsleitung entspricht. Daher liegt der Gedanke nahe, das System durch ein periodisches (Spannungs-)Signal zu erregen und mittels phasenabhängiger Auswertung der (Strom-)Antwort beide Komponenten zu trennen. In der Praxis wird der langsamen Rampe der üblichen DC-Polarographie ein Störsignal kleiner Amplitude überlagert

und die zugehörige Stromantwort ausgesiebt [1]. Neben der Sinus- [2] und der Square wave-Polarographie [3] hat sich insbesondere das *Differentialpulsverfahren* [4] durchgesetzt, bei welchem ein Pulszug überlagert und die Differenz der Stromwerte unmittelbar vor Pulsstart und Pulsende als Funktion des Gleichspannungsanteils gemessen wird. Die resultierende (Differenz-)Strom-Spannungs-Beziehung ist weitgehend frei von Ladestromanteilen (was auch für Tropfelektrodensysteme gilt, sofern für Synchronisation mit dem Tropfenabriss gesorgt wird), und besitzt infolge der ableitungsartigen Behandlung des Stroms ein ausgezeichnetes Auflösungsvermögen längs der Potentialachse. Der Empfindlichkeitsgewinn gegenüber der konventionellen DC-Polarographie beträgt 1–2 Grössenordnungen ($\gtrsim 10^{-7}$ M). Dass die zugehörige Theorie [5] keine expliziten Lösungen des iEt-Zusammenhangs liefert, kann die Brauchbarkeit der Methode nicht beeinträchtigen, da durch Eichzusätze eine zuverlässige Kalibration erreicht werden kann. Das Verfahren ist in moderne kommerzielle Polarographen als Standardmethode implementiert.

Ad 2. Am einfachsten lassen sich wachstumsbedingte Ladeströme natürlich durch Verwendung von Elektroden mit konstanter Oberfläche beseitigen. Als Elektrodenmaterialien sind neben diversen Festmetallen vor allem Kohlenstoff (z. B. als Glassy carbon [6] oder Kohlepaste [7]) und Quecksilber in Gebrauch, wobei sich letzteres als *Hängetropfen* [8] oder *Dünnfilm* (auf Glassy carbon) [9] in eine flächenkonstante Konfiguration bringen lässt. Hängetropfen und (mit Vorbehalt) auch Hg-Film teilen mit der Hg-Tropfelektrode die Vorzüge der problemlosen Flächenerneuerung und hohen Wasserstoffüberspannung; Kohlenstoff erweitert das nutzbare Potentialgebiet in anodischer Richtung, was z. B. eine grosse Anzahl organischer Oxidationsvorgänge der analytischen Auswertung erschliesst.
Die Benutzung derartiger Elektrodensysteme ist praktisch untrennbar verknüpft mit einem *konvektiven*, d.h. auf erzwungener Elektrolytströmung beruhenden *Transportregime*, da reine Diffusionsmechanismen unter üblichen Bedingungen keine genügend hohen Depolarisatorflüsse aufrecht erhalten und darüber hinaus (in linearen Transporträumen) keinen echten Stationärzustand erreichen. Als wohldefinierte und auch recht gut untersuchte Konvektionssysteme sind ausser der bekannten *Rotierenden Scheibenelektrode* [10] die *Wandstrahl*-(Wall jet-) [11] und die *Rohr*-(Tubular)Elektroden [12] zu nennen. Die Konvektionsintensität ist in weiten Grenzen durch Wahl von Drehzahl bzw. Volumengeschwindigkeit variabel und führt zu Stromdichten, die bis zu 2 Grössenordnungen über derjenigen eines intermittierenden Diffusionsregimes [13] liegen können.
Als Beispiel einer leistungsstarken Kombination von flächenkonstanter Elektrode, wirksamer hydrodynamischer Transportkinetik und zweckmässiger Polarisationsprozedur sei die *Anodic Stripping Voltammetrie* eines Spurenmetalls angeführt [14], bei der das zu bestimmende Metallion zunächst mit hoher konvektiver Flussintensität auf einer Hängetropf- oder Filmelektrode kathodisch abgeschieden und anschliessend durch ein anodisches Rampensignal wieder abgelöst wird; der beobachtete Stromfluss dient der Konzentrationsermittlung. Verwendet man als Elektrode einen rotierenden Hg-Film und als Stripping-Prozedur das Differentialpuls-Verfahren [15], so erreicht man in günstigen Fällen (Cd) das ppt-Gebiet ($\sim 10^{-11}$ M), was derzeit die Höchstgrenze der Empfindlichkeit elektroanalytischer Verfahren darstellen dürfte.

Ad 3. Durchfluss-Strömungen nach Art der Rohrelektrode leiten zugleich zu *volumenbegrenzten Systemen* über, da sich durch entsprechende Wahl der geometrischen Abmessungen das im Kontakt mit der Elektrodenoberfläche stehende Elektrolytvolumen fast beliebig verringern lässt ($\ll$ µl/cm²). Das System reagiert unter diesen Umständen praktisch ungedämpft auf Konzentrationsänderungen des zufliessenden Analyten, was z. B. ideale Voraussetzungen für kontinuierliche Konzentrationsbestimmung in strömenden Systemen abgibt.
Bei hinreichender Kontaktzeit mit der Elektrode (Kontaktzeit $\gg$ Relaxationszeit der Querdiffusion) wird der Inhalt an elektroaktiver Substanz sogar quantitativ, d.h. bis zum Verschwinden der Konzentrationsgradienten im abströmenden Elektrolyten, gemäss der wirksamen Elektrodenreaktion um-

gesetzt («Coulometrischer» Betrieb). In Verbindung mit einem geeigneten Flow-Injection-Dosierer ermöglicht dies die *coulometrische Absolutbestimmung* der aktiven Spezies. Die erforderlichen hohen Flächen/Volumen-Verhältnisse erreicht man z.B. in Füllbett-Reaktoren (Beispiel: Pt-Schrot in einer Pt-Rohrelektrode; Erfassung von Nanomol-Mengen bei Flussgeschwindigkeiten im ml/sec-Bereich [16]) oder neuerdings auch mit Füllungen aus Wabenglaskohle (Reticulated Vitreous Carbon) [17], wobei hier sogar die Möglichkeit einer Hg-Befilmung und damit einer Stripping-Voltammetrie besteht [18]. Eine von Siegenthaler vorgeschlagene Konstruktion auf der Basis einer radial durchströmten Dünnschichtzelle [19] liefert präzise coulometrische Absolutwerte von Picomol-Mengen bei Durchflussraten um 1 µl/sec. Auch hier dürfte man bis zu einer Grenze des elektroanalytisch Realisierbaren vorgestossen sein.

Ad 4. Die ohne Zweifel aussichtsreichste Nutzanwendung von Durchflusselektroden ist diejenige zum Nachweis elektroaktiver Eluate im Effluentenstrom eines Flüssigchromatographen. Auf konstantem Potential gehalten, reagiert die Elektrode auf die Passage einer umsatzfähigen Spezies mit einem Stromsignal, das sich wie der Output anderer chromatographischer Detektoren als Retentionszeitindikator benutzen lässt. Die Entwicklung auf diesem Gebiet ist recht weit fortgeschritten [20]; kommerzielle Systeme arbeiten nach dem Wall jet- [21] oder Dünnschichtprinzip [22], wobei allerdings bei den erforderlichen Flussraten auf coulometrische Betriebsweise vorerst verzichtet wird.
Die Bedeutung der Kombination HPLC/Durchflusszelle geht sicherlich über die einer einfachen «elektrochemischen Detektion» hinaus; vielmehr liegt hier ein echtes *Verbundsystem* vor, welches die Empfindlichkeit und Flexibilität der Elektroanalyse mit dem Trennvermögen der Chromatographie vereinigt. Es wäre im Prinzip sogar möglich, das Eluat nach (oder während) der Elektrolyse der Küvette eines Spektralphotometers zuzuleiten und die elektrochemische Kennzeichnung des Reaktionsprodukts durch eine spektroskopische zu ergänzen; geeignete Reaktoren, z.B. Elektrolyseküvetten («optisch transparente Dünnschichtzellen») mit Minigrid-Elektroden sind in der Literatur beschrieben. Das Anwendungspotential eines solchen Chromatographie/Elektrolyse/Spektroskopie-Verbunds wäre beachtlich.

## Literatur


(1) H. Schmidt u. M. v. Stackelberg: Neuartige polarographische Methoden. Verlag Chemie (Weinheim) 1962.
R. Neeb, Fortschr. d. Chemischen Forschung *4*, 335 (1963)
(2) B. Breyer u. F. Gutmann, Trans. Farad. Soc. *42*, 645 (1946)
(3) G.C. Barker u. J.L. Jenkins, Analyst *77*, 685 (1952)
(4) G.C. Barker u. W.A. Gardner, Z. analyt. Chem. *173*, 79 (1960)
(5) R.L. Birke, Anal. Chem. *50*, 1489 (1978)
(6) H.E. Zittel u. F.J. Miller, Anal. Chem. *37*, 200 (1965)
(7) C. Olson u. R.N. Adams, Anal. Chim. Acta *22*, 582 (1960)
(8) W. Kemula u. Z. Kublik, Advan. Anal. Chem. Instr. *2*, 123 (1963)
(9) T.M. Florence, J. Electroanal. Chem. *27*, 273 (1970)
(10) V.G. Levich: Physicochemical Hydrodynamics. Prentice Hall (Englewood Cliffs, N.Y.) 1962
Z. Galus: Fundamentals of Electrochemical Analysis. Ellis Horwood Ltd. (Chichester) 1976
(11) J. Yamada u. H. Matsuda, J. Electroanal. Chem. *44*, 189 (1973)
(12) W.J. Blaedel, C.L. Olson u. L.R. Sharma, Anal. Chem. *35*, 2100 (1963)
W.J. Blaedel u. L.N. Klatt, Anal. Chem. *38*, 879 (1966)
(13) R. Guidelli u. D. Cozzi, J. Electroanal. Chem. *14*, 245 (1967)
(14) E. Barendrecht, Electroanalytical Chemistry Bd.2, S.53ff. (ed. A. Bard), Marcel Dekker Inc. (New York) 1967
(15) P. Valenta, L. Mart u. H. Rützel, J. Electroanal. Chem. *82*, 327 (1977)
(16) D.C. Johnson u. J. Larochelle, Talanta *20*, 959 (1973)
(17) A.N. Strohl u. D.J. Curran, Anal. Chem. *51*, 353, 1045, 1050 (1979)
(18) W.J. Blaedel u. J. Wang, Anal. Chem. *51*, 1724 (1979)
(19) H.F. Siegenthaler u. E. Schmidt, Chimia *31*, 262 (1977)
vgl. auch H.F. Siegenthaler u. J.B. Reust, Kurzvortrag anlässlich dieses Symposiums
(20) vgl. J. Frank, Kurzvortrag anlässlich dieses Symposiums
(21) P. Gilgen u. P. Rach, Chimie *32*, 345 (1978)
(22) R.E. Shoup u. P.T. Kissinger, Chem. Instr. *7*, 171 (1976)
(23) T.C. Pinkerton, K. Hajizadeh, E. Deutsch, W.R. Heineman, Anal. Chem. *52*, 1542 (1980)


*Adresse des Autors:*


Prof. Dr. Eberhard Schmidt
Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie
Freiestrasse 3
CH-3000 Bern