

# Prinzipien der Elektroanalyse

Autor(en): **Schmidt, Eberhard**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **160 (1980)**

PDF erstellt am: **16.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-90788>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Prinzipien der Elektroanalyse

Eberhard Schmidt

Die jüngste Entwicklung der Instrumentalanalytik ist u. a. gekennzeichnet durch eine Wiederbelebung des Interesses an dynamischen, d. h. auf Faraday'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  $\lesssim 10^{-5}$  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  $\mu\text{m}$  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 polarographi-

schen Stufe liegt bei  $\lesssim 0.1$  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 Tropfelektroden-systeme 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 ( $\approx 10^7$  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 *Dünnschicht* (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 Elektroden-systeme 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 ( $\ll \mu\text{l}/\text{cm}^2$ ). 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 vorge-stossen sein.

Ad 4. Die ohne Zweifel aussichtsreichste Nutzenanwendung 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 Mini-

grid-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. Laroche, 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