

# Elektroanalyse mit Dünnschicht-Durchflusszellen

Autor(en): **Siegenthaler, Hans / Reust, Jürg**

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-90791>

## **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.

# Elektroanalyse mit Dünnschicht-Durchflusszellen\*

Hans Siegenthaler und Jürg Reust

Bei der inversvoltammetrischen Bestimmung reduzierbarer Metallionen  $Me^{z+}$  in semiinfiniten Elektrolytphase erfasst der primäre Anreicherungsschritt auch in Gegenwart konvektiver Transportkomponenten (gerührte Elektrolytphase, rotierende Elektrode) lediglich einen kleinen Teil der gesamthaft im Probevolumen vorhandenen Metallionen, dessen exakte Kenntnis auf theoretischer Grundlage die Festlegung eines wohldefinierten Transportmodells mit bekanntem konvektivem Diffusionsverhalten voraussetzt und in der Regel für einen gegebenen Konzentrationsbereich nur über einen experimentellen Eichprozess zugänglich ist. Damit bedingen die gängigen inversvoltammetrischen Verfahren ungeachtet der Polarisationsdynamik der nachfolgenden Faraday'schen Metallauflösung in jedem Fall eine Eichkombination mit Standardlösungen vergleichbarer und exakt bekannter Konzentration in Form geeigneter Standard-Additionstechniken.

Demgegenüber erfordert eine eichunabhängige *inversvoltammetrische Absolutbestimmung* den vollständigen elektrochemischen Umsatz der gesamten im Probevolumen vorhandenen und von der konvektiven Diffusionskinetik des Transportmodells unabhängigen Menge an  $Me^{z+}$ . Dies gelingt in coulometrischen Durchflusszellen, bei denen das vom Elektrolyten durchströmte Elektrodenkompartement in Diffusionsrichtung auf die Grössenordnung elektrochemischer Diffusionsschichten beschränkt wird. Dadurch kann der Zeitbedarf für den diffusiven Stofftransport auf den Bereich von Bruchteilen von Sekunden gesenkt, und damit in einem ausreichend langsam durchflossenen System die vollständige Auselektrolyse der elektroaktiven Komponente aus dem strömenden Elektrolyten (in der Folge als coulometrische Zellfunktion bezeichnet) erzielt werden. Bei der experimentellen Verwirklichung solcher

Zellen erweisen sich neben der Verwendung durchströmter poröser Elektrodenmatrices *Dünnschicht-Durchflusszellen* mit einem einzigen, geometrisch wohldefinierten durchflossenen Elektrodenkompartement als besonders attraktiv, da ihre einfache Zell- und Elektrodengeometrie in vielen Fällen die theoretisch fundierte Festlegung der coulometrischen Zellfunktion ermöglicht und eine reproduzierbare Erneuerung der Elektrodenoberfläche erlaubt. An dieser Stelle soll eine experimentelle Anwendung solcher Zellen zur inversvoltammetrischen Absolutbestimmung reversibel reduzierbarer Metallionen dargelegt werden, die auf folgendem Prinzip beruht.

## Funktionsprinzip und Eigenschaften der Methode

Die Funktionsweise ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Eine Dünnschicht DS (Abb. 1a) der begrenzten Dicke  $\delta \lesssim 10^{-2}$  cm wird mit konstanter Volumendurchflussrate  $J = dV/dt$  von einer in der Folge als Trägerelektrolyt bezeichneten Leitelektrolytphase KX durchströmt. In die Wand der Dünnschicht sind in Strömungsrichtung hintereinander zwei potentialkontrollierte Filmelektroden D und F der mit  $\delta$  vergleichbaren Filmdicke  $\delta'$  eingebaut, an denen durch richtige Wahl von  $J$  und  $\delta$  ein coulometrisches Transportregime aufrechterhalten werde.

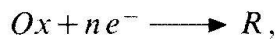
In einer ersten *Sammelphase*  $t_0 \leq t < t_s$  (Abb. 1b) wird bei (bezüglich des zu bestimmenden Metallsystems) sehr negativem Potential  $E_c \rightarrow -\infty$  der beiden Elektroden mit Hilfe einer Dosiervorrichtung DV ein endliches Volumen  $V_s$  der Probelösung unbekannter Konzentration  $C_{Me^{z+}}$  in das Durchflusssystem eindosiert und durch den Träger-

\* Kurzfassung

elektrolyten in die Dünnschicht transferiert, wo die Metallionen am *Detektor* D auf Grund der coulometrischen Zellfunktion gemäss



vollständig zum Metall reduziert und in die Filmphase überführt werden. Ein allfällig im Probenraum vorhandener Redoxreaktant *Ox* wird am Detektor zur löslichen Spezies *R* reduziert,



die nach kurzer Zeit aus der Dünnschicht eluiert ist, wogegen die gesamte dosierte Menge

$$\Delta N_{Me^{z+}} = V_s \cdot C_{Me^{z+}}$$

der Metallionen als Legierungsphase

$$\Delta N_{Me} = \Delta N_{Me^{z+}}$$

vollständig im Detektorfilm verbleibt (Abb. 1c).

In der anschliessenden *Auflösephase*  $t_s \leq t \leq t_e$  (Abb. 1d) wird die abgeschiedene Metallmenge  $\Delta N_{Me}$  durch lineare anodische Polarisation des Detektors entsprechend



auf Grund der geringen Filmdicke  $\delta'$  quantitativ aus der Filmphase in die Elektrolyt-Dünnschicht aufgelöst und coulometrisch ermittelt. Dies geschieht in den hier dargestellten Messungen bei ausgeschalteter Durchflussrate *J* durch direkte Bestimmung der am Detektor umgesetzten Ladung (Abb. 1d)

$$\Delta Q_D = \int_{t_s}^{t_e} i_D(t) \cdot dt,$$

wobei die *Fängerelektrode* *F* als elektrochemische Abschirmung allfälliger aus der Aussenlösung rückdiffundierender reduzierbarer Spezies fungiert. Aus dem Stromintegral  $\Delta Q_D$  kann sodann die unbekannte Konzentration  $C_{Me^{z+}}$  bei bekannter Ladungsstöchiometrie *z* und gegebenem Probevolumen  $V_s$  gemäss

$$C_{Me^{z+}} = \frac{\Delta Q_D}{z F V_s}$$

eichfrei ermittelt werden.

Die als *Voraussetzung* für das Verfahren neben der definierten Ladungsstöchiometrie des Metallumsatzes geforderten coulometrischen Transportbedingungen sind bei einfacher Transportraum- und Elektrodengeometrie, z. B. in zylindrischen Transporträumen oder in longitudinal oder radial durchströmten Dünnschichten mit planparallelen Wän-

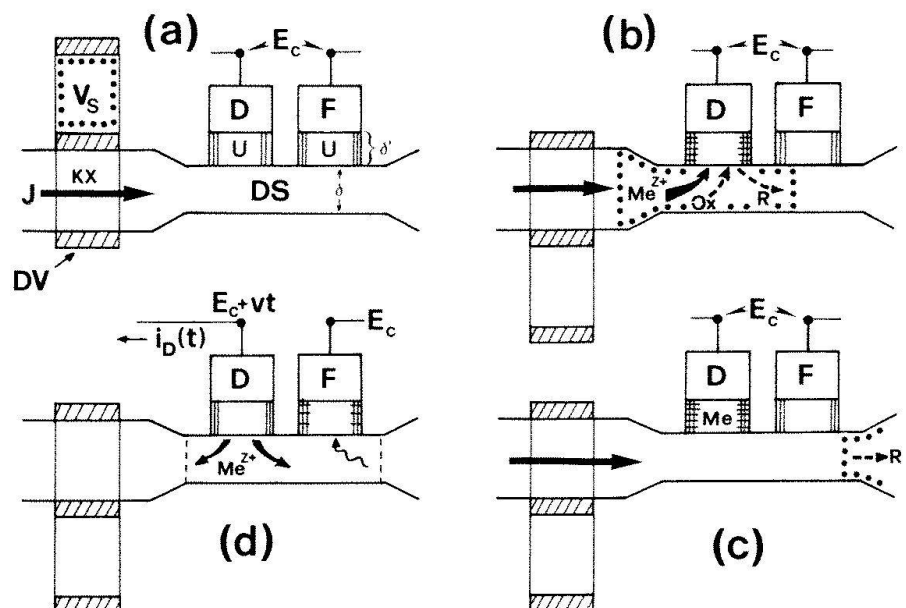


Abb. 1. Funktionsprinzip der coulometrischen Dünnschicht-Durchflusszelle zur Metallbestimmung. Erklärungen im Text.

den, theoretisch eruiert. So wurden die in der Folge gezeigten experimentellen Messungen in einer radialsymmetrischen Dünnschicht mit zentraler Eintrittsöffnung und ringförmigen, konzentrischen Elektroden vorgenommen, deren konvektiv-diffusives Transportverhalten unter bestimmten Voraussetzungen einer rechnerischen Ermittlung sehr genau zugänglich ist und die Festlegung der coulometrischen Zellfunktion in guter Übereinstimmung mit experimentellen Tests zulässt.

Als Hauptvorteil der beschriebenen Messtechnik ist einmal die *Eichfreiheit* zu erwähnen. Daneben fällt jedoch auch der Umstand ins Gewicht, dass der coulometrische Bestimmungsschritt durch reduzierbare lösliche Komponenten wie z.B. Sauerstoff nicht beeinflusst wird, sofern deren eluierbare Reduktionsprodukte nicht während der Sammelphase einen Teil der Metallionen durch starke Komplexbildung oder Ausfällung maskieren. Damit gestattet das Verfahren nicht nur die Eindosierung nichtentlüfteter Probelösungen, sondern beispielsweise auch die Analyse von Proben, deren direkte inversvoltammetrische Bestimmung in semiinfiniten Zellen während der anodischen Metallauflösung durch adsorptive Ladungsumsätze löslicher Fremdkomponenten verfälscht wird. Andererseits stellt das den Dünnschichtmethoden inhärente hohe Flächen-Volumen-Verhältnis des Elektrodenkompartements hohe Anforderungen an die Reinheit der verwendeten Wand- und Elektrodenmaterialien zur Verhinderung probenfremder Kontamination des Systems.

Zur Abschätzung der unteren *Nachweisgrenze* kann von der Überlegung ausgegangen werden, dass pro  $\text{cm}^2$  Detektoroberfläche eine abgeschiedene Metallmenge der Größenordnung  $\Delta N_{\text{Me}} \approx 10^{-12}$  Mol (entsprechend ca. 0,1% einer Monoschicht) signalmässig noch ausreichend genau erfasst werden kann. Durch Dosierung genügend grosser Probenvolumina sollte es demnach möglich sein, die Nachweisgrenze des Verfahrens in den Bereich subnanomolarer Konzentrationen zu legen, sofern die Stabilität derart gering konzentrierter Probelösungen während des Transports zwischen Dosierstelle und Detektor durch Wahl geeigneter Ionenmedia innerhalb der dosierten Probe aufrechterhalten, und der Grundstrom mittels optimaler Detektor-

substrate möglichst klein gehalten werden kann.

### Testbestimmungen von $\text{Pb}^{2+}$ und $\text{Tl}^+$

Zur experimentellen Prüfung der Messtechnik wurden Testbestimmungen von  $\text{Pb}^{2+}$ - und  $\text{Tl}^+$ -Standardlösungen im Konzentrationsbereich zwischen 10 ppb und 10 ppm durchgeführt. Dazu wurden konzentrierte Stammlösungen mit  $10^{-2}$  M  $\text{HClO}_4$  oder  $\text{HCl}$  auf die entsprechende Endkonzentration verdünnt. Nichtentlüftete Probenvolumina in der Größenordnung  $V_s \approx 100 \mu\text{l}$  wurden sodann in einer coulometrischen Dünnschicht-Durchflusszelle der vorgängig erwähnten radialen Transportraumgeometrie eindosiert und an einem amalgamierten Ag-Detektor aus-elektrolysiert. Als Trägerelektrolyt gelangte eine entlüftete Lösung von  $10^{-2}$  M  $\text{NaClO}_4 + 10^{-2}$  M  $\text{HClO}_4$  in suprapur-Qualität zur Anwendung, die mit Durchflussraten der Größenordnung  $J \approx 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{s}$  durch die Zelle gepumpt wurde. Vor und nach jeder Meßserie wurde als Blindbestimmung ein analoges Volumen des metallfreien für die Probelösungen verwendeten Leitelektrolyten unentlüftet eindosiert und das bei anodischer Polarisation gemessene Stromsignal zur Grundstromextrapolation bei der coulometrischen Probenauswertung verwendet. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Testbestimmungen von  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Tl}^+$

Trägerelektrolyt: $10^{-2}$ M $\text{NaClO}_4 + 10^{-2}$ M $\text{HClO}_4$			
Probe ( $V_s = 103 \mu\text{l}$ )	$C_{\text{Me}^{z+}}$ (ppb)		
$\text{Me}^{z+}$	Ionenmedium	Vorgabe*	Bestimmung**
$\text{Pb}^{2+}$	$10^{-2}$ M $\text{HClO}_4$	10000	10245
		1000	990
		200	198
		100	98.1
		50	49.3
$\text{Pb}^{2+}$	$10^{-2}$ M $\text{HCl}$	10	9.71
$\text{Tl}^+$	$10^{-2}$ M $\text{HClO}_4$	164	162
		82	79.7
		41	40.3
$\text{Pb}^{2+}/\text{Tl}^+$	$10^{-2}$ M $\text{HClO}_4$	50/41	48.8/40.8

\* Fehler = max.  $\pm 2\%$ .

\*\* Mittelwerte aus max. 4 Bestimmungen (Streuung  $< 5\%$ )

Die Messergebnisse zeigen für die perchlorathaltigen Proben im Konzentrationsbereich zwischen 10 ppm und ca. 50 ppb eine sehr gute Übereinstimmung mit den vorgegebenen Konzentrationswerten. Unterhalb dieses Bereichs treten sowohl bei  $Pb^{2+}$  wie bei  $Tl^{+}$  grössere Schwankungen in den Resultaten auf. Wechselt man jedoch bei den bleihaltigen Proben auf HCl als Ionenmedium, so kann die Konzentrationsermittlung bei gleichbleibenden Dosiervolumina leicht auf den Bereich weniger ppb erweitert werden. Dies lässt den Schluss zu, dass die Konzentration hochverdünnter Proben unterhalb ca. 40 ppb in bestimmten Elektrolytmedien vermutlich durch Wandreaktionen der Metallkomponente (z.B. Adsorption und/oder Komplexbildung) innerhalb der Dosierstrecke verändert werden kann, die jedoch durch Wahl geeigneter (evtl. leicht komplexierender) Ionenmedien unterdrückt werden können. Analoge Versuche beim  $Tl^{+}$  stehen noch aus.

Aus den tabellierten Resultaten für die Bestimmung binärer  $Pb^{2+}$ -/ $Tl^{+}$ -Mischproben geht hervor, dass die coulometrische Durchfluss-Dünnschichttechnik ebenfalls die simultane Absolutbestimmung multipler Metallsysteme gestattet. Eine ausreichende Präzision der hier beschriebenen Methode setzt allerdings eine genügende Separation der betreffenden Formalpotentiale in der Größenordnung von ca. 100 mV voraus und impliziert zudem bei gegebenem Filmsubstrat in Analogie zu den semiinfiniten Techniken eine Überprüfung der zu bestimmenden Mischsysteme auf die allfällige Bildung stabiler intermetallischer Phasen. Als besonders leistungsfähig dürften sich hier Varianten mit mehreren Detektoren unterschiedlicher potentialkontrollierter Systemselektivität erweisen.

## Schlussfolgerungen

Die diskutierte Messmethode gestattet in ihrer gegenwärtigen experimentellen Ausführung die eichfreie Bestimmung von  $Pb^{2+}$  und  $Tl^{+}$  innerhalb eines Konzentrationsbereichs zwischen einer (je nach Ionenmedium der Probelösung) variierenden unteren Grenze von ca. 2–50 ppb und einer Grenzkonzentration oberhalb 10 ppm, deren Größenordnung u. a. durch die beschränkte Legierungsfähigkeit der Detektor-Filmphase bestimmt wird. Innerhalb dieser Grenzen empfiehlt sich die Methode beispielsweise zur präzisen Analyse oder Einstellung von Eichstandardlösungen. Daneben lassen jedoch erste Versuche mit der direkten Eindosierung von Trinkwasserproben den Schluss zu, dass die Methode auch zur  $Pb^{2+}$ - und  $Tl^{+}$ -Bestimmung in natürlichen Proben beigezogen werden kann. Entsprechende systematische Untersuchungen, in Kombination mit einer Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit durch Dosierung grösserer Volumina geeignet stabilisierter Probelösungen sowie der Verwendung anderer Detektorsubstrate, sind im Gange und umfassen auch den Einbezug zusätzlicher metallischer Systeme.

### *Adresse der Autoren:*

Hans Siegenthaler und Jürg Reust  
Institut für anorganische Chemie  
Freiestrasse 3  
CH-3000 Bern