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: Elektroanalyse mit Dünnschicht-Durchflusszellen

Autor: Siegenthaler, Hans / Reust, Jürg

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-90791

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: 29.10.2025

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

Elektroanalyse mit Dünnschicht-Durchflusszellen*

Hans Siegenthaler und Jürg Reust

Bei der inversvoltammetrischen Bestimmung reduzierbarer Metallionen Mez+ in semiinfiniter 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 Mez+. 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 δ vergleichbaren Filmdicke δ' eingebaut, an denen durch richtige Wahl von J und δ ein coulometrisches Transportregime aufrechterhalten werde.

In einer ersten Sammelphase $t_0 \le t < t_s$ (Abb. 1b) wird bei (bezüglich des zu bestimmenden Metallsystems) sehr negativem Potential $E_c \to -\infty$ 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

$$Me^{z+} + ze^{-} \xrightarrow{U} Me/U$$

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,

$$Ox + ne^- \longrightarrow R$$
,

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 $t_s \le t \le t_e$ (Abb. 1d) wird die abgeschiedene Metallmenge ΔN_{Me} durch lineare anodische Polarisation des Detektors entsprechend

$$Me/U \xrightarrow{U} Me^{z+} + ze^{-}$$

auf Grund der geringen Filmdicke δ' 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 ΔQ_D kann sodann die unbekannte Konzentration $C_{Me^{c+}}$ bei bekannter Ladungsstöchiometrie z und gegebenem Probevolumen V_s gemäss

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

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-

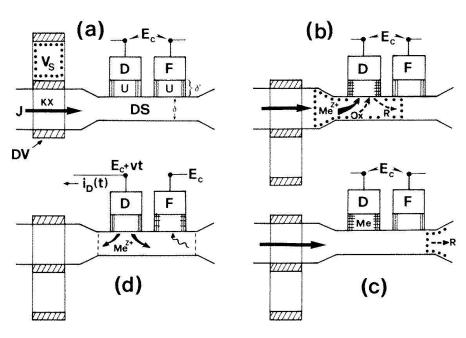


Abb. 1. Funktionsprinzip der coulometrischen Dünnschicht-Durchflusszelle zur Metallbestimmung. Erklärungen im Text.

den, theoretisch eruierbar. 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. Anderseits 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 cm² Detektoroberfläche eine abgeschiedene Metallmenge der Grössenordnung $\Delta N_{Me} \approx 10^{-12}$ Mol (entsprechend ca. 0,1% einer Monoschicht) signalmässig noch ausreichend genau erfasst werden kann. Durch Dosierung genügend grosser Probevolumina 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 Detektorsubstrate möglichst klein gehalten werden kann.

Testbestimmungen von Pb2+ und Tl+

Zur experimentellen Prüfung der Messtechnik wurden Testbestimmungen von Pb2+- und Tl+-Standardlösungen im Konzentrationsbereich zwischen 10 ppb und 10 ppm durchgeführt. Dazu wurden konzentrierte Stammlösungen mit 10-2 M HClO₄ oder HCl auf die entsprechende Endkonzentration verdünnt. Nichtentlüftete Probenvolumina in Grössenordnung V_s≈100 µl wurden sodann in einer coulometrischen Dünnschicht-Durchflusszelle der vorgängig erwähnten radialen Transportraumgeometrie eindosiert und an einem amalgamierten Ag-Detektor auselektrolysiert. Als Trägerelektrolyt gelangte eine entlüftete Lösung von 10⁻² M NaClO₄+ 10-2 M HClO₄ in suprapur-Qualität zur Anwendung, die mit Durchflussraten der Grössenordnung J≈10⁻⁴ cm³/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 Pb2+ und Tl+

Trägerelektrolyt: 10 ⁻² M NaClO ₄ + 10 ⁻² M HClO ₄			
Probe (V _s Me ^{z+}	= 103 µl) Ionenmedium	C _{Mez+} (ppb) Vorgabe*	Bestimmung**
Pb ²⁺	10 ⁻² M HClO₄	10 000	10245
		1000	990
		200	198
	2 200 100 100 100 100 100 100 100 100 10	100	98.1
		50	49.3
Pb2+	10 ⁻² M HCl	10	9.71
TI+	10⁻²M HClO₄	164	162
		82	79.7
	anni 65 50 -4 0	41	40.3
Pb^{2+}/Tl^{+}	10 ⁻² M 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 Pb2+ 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 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 Pb2+-/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 Pb2+ 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 Pb2+- 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