

Modul AnC 3: Elektroanalytik und Sensoren

WS 2005/6

Teil: Elektrochemische Analysemethoden

B. Speiser

1 Einleitung

1.1 Übersicht über die Inhalte

Stichwortliste der Vorlesungsinhalte
„Elektrochemische Analysemethoden“

1. Einleitung

2. Einführung in die elektroanalytische Chemie

2.1 Historie und Bedeutung

geschichtliche Entwicklung

Möglichkeiten und Grenzen: qualitative und quantitative (Konzentrations-) Analyse, Reaktionskinetik und -mechanismen, physikalisch-chemische Eigenschaften von Molekülen und Materialien, *keine* Strukturinformationen

Besonderheit: Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt

2.2 Definition

Grundlegender Aufbau eines elektroanalytische Experiments: Zelle, Dreielektroden-Anordnung, Regelung und Kontrolle des Potentials oder Stroms

statisches Experiment: Potentiometrie, Glaselektrode

dynamische Experimente

2.3 Grundlegende Prozesse

Transport (Diffusion, Konvektion, Migration), Durchtritt (Elektronentransfer, Nernst-Gleichung, Butler-Volmer-Gleichung), chemische Reaktionen, Adsorption

2.4 Einteilung der Methoden

nach Transportprozessen

3. Elektroanalytische Methodik

Zellen, Elektroden (Arbeits-, Gegen-, Vergleichselektroden, Aufbau/Geometrie, Beispiele), Elektrolyte (Lösungsmittel, Leitsalze, Anforderungen), Instrumente (Ableitung der Potentiostatenschaltung aus den Eigenschaften eines Operationsverstärkers)

4. Elektrochemische Konzentrations- und Spurenanalytik

4.1 Polarographie und Varianten

Ablauf des Experiments, Quecksilber(tropf)elektroden,

Stromverlauf, Grenzströme, Ilkovic-Gleichung

Detektionsbereiche

Varianten: Pulsplarographie, Inversvoltammetrie

4.2 Hydrodynamische Methoden

rotierende Scheibenelektrode, Grenzstromverhalten

Durchflußsysteme, elektrochemische Detektion in der HPLC

5. Elektroanalytik und chemische Reaktionen

5.1 Chronoamperometrie

nicht-stationäre Methoden, Ausbreitung der Diffusionsschicht

Cottrell-Gleichung

5.2 Cyclische Voltammetrie

Ablauf, Diffusionsverhältnisse, Randles-Sevcik-Gleichung

Einflüsse durch Quasireversibilität, chemische Folgereaktionen, Adsorption

Auswertung und Analyse, Simulation

6. Elektroanalytik und Strukturinformation

Kopplung mit spektroskopischen Methoden, ESR, UV/VIS, IR, NMR, MS

Prinzipien, Zellen, spektral, zeitlich, räumlich aufgelöste Experimente

7. Moderne elektroanalytische Methoden

7.1 Elektrochemische Quarzmikrowaage

Prinzip, Quarzresonator, Sauerbrey-Gleichung

Beispiel: Oxidschichtbildung, Anwendungen

7.2 Das rasterelektrochemische Mikroskop

Prinzip, Ultramikroelektroden, konvergente Diffusion

Anwendungen: Oberflächenstruktur, lateral aufgelöste Mikroanalyse, Mikrostrukturierung

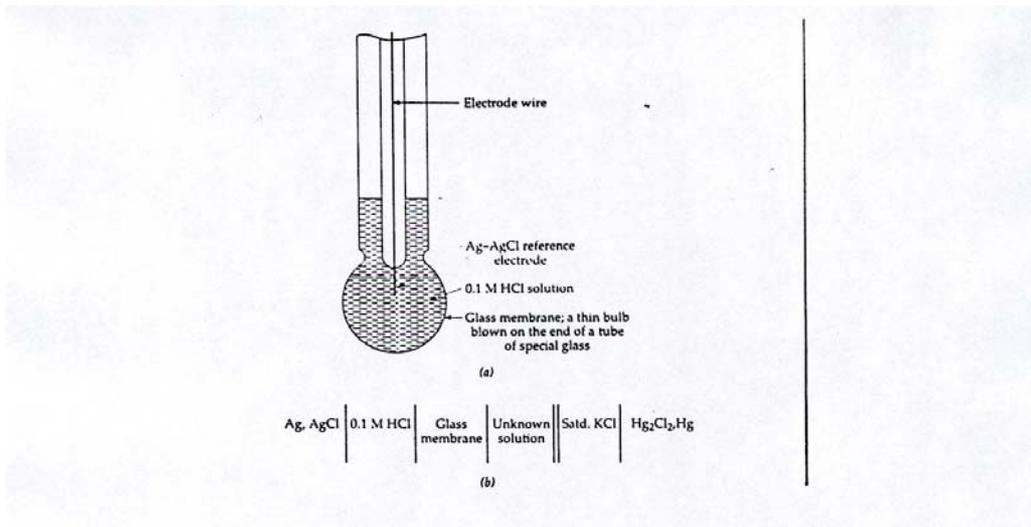
8. Schlußbemerkungen

1.2 Literaturübersicht

Literaturliste „Elektrochemische Analysenmethoden“

- [1] G. KORTÜM, *Lehrbuch der Elektrochemie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 5. Auflage, 1972.
- [2] A.J. BARD und L.R. FAULKNER, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, John Wiley, New York, 1980.
- [3] G. HENZE und R. NEEB, *Elektrochemische Analytik*, Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- [4] D.T. SAWYER, A. SOBKOWIAK und J.L. ROBERTS JR., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, Wiley, New York, 2. Auflage, 1995.
- [5] P.T. KISSINGER und W.R. HEINEMAN (Hrsg.), *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 2. Auflage, 1996.
- [6] B. SPEISER, Elektroanalytische Methoden I: Elektrodenreaktionen und Chronoamperometrie, *Chem. in uns. Zeit* 15, 21 – 26 (1981).
- [7] B. SPEISER, Elektroanalytische Methoden II: Cyclische Voltammetrie, *Chem. in uns. Zeit* 15, 62 – 67 (1981).

2.2 Definition



Aufbau einer Glaselektrode für potentiometrische pH-Messungen

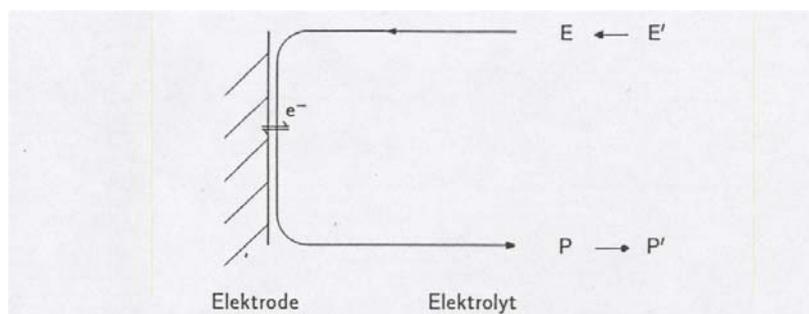
BS 180 F

Eine elektroanalytische Methode ist eine Untersuchungstechnik, welche die Veränderung des Potentials E einer Elektrode oder des Stroms i durch eine Elektrode in einer (ruhenden oder bewegten) Lösung in Abhängigkeit von der Zeit t oder voneinander mißt, während die andere dieser Größen konstant bleibt oder definiert mit der Zeit verändert wird.

Definition der elektroanalytischen Methoden

BS 150 F

2.3 Grundlegende Prozesse

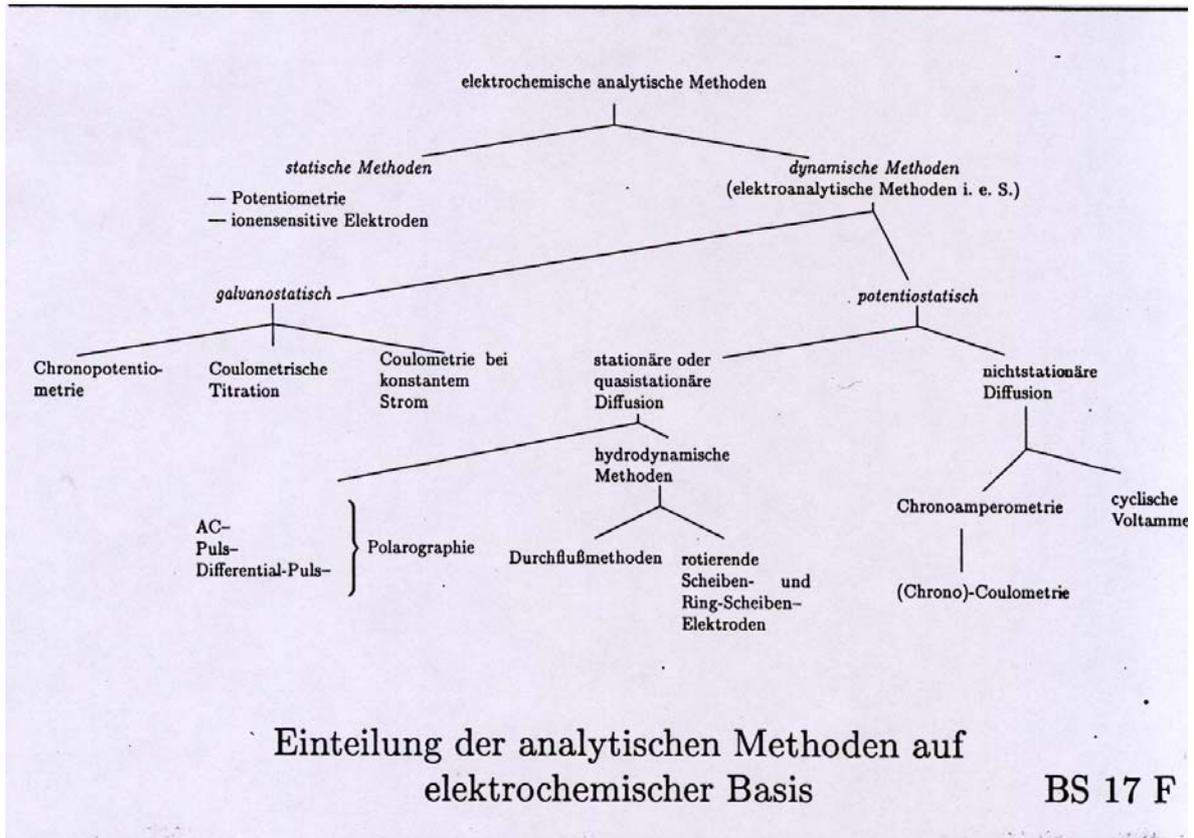


- **Transport** (von und zur Phasengrenze)
- **Durchtritt** (der Ladungsträger durch die Phasengrenze)
- **Reaktion** (von Edukten und/oder Produkten)
- **Adsorption** (von Edukten und /oder Produkten)

Vorgänge an einer Elektrode

BS 50 F

2.4 Einteilung der Methoden

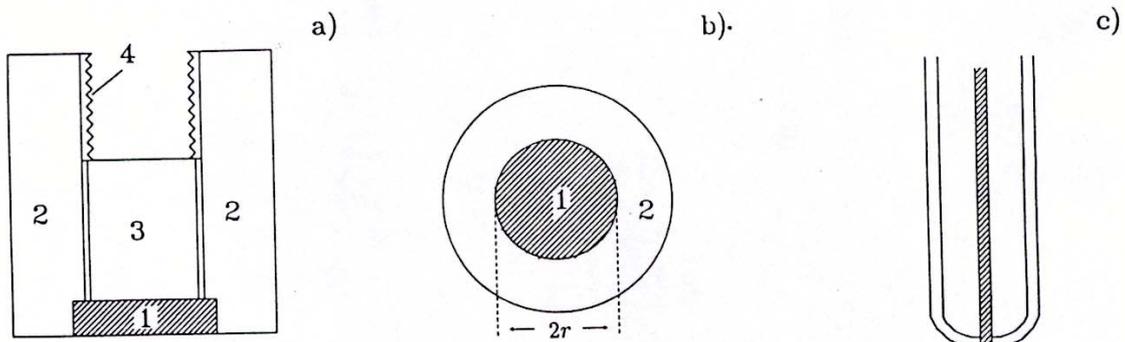


3 Elektroanalytische Methodik

3.1 Prinzip

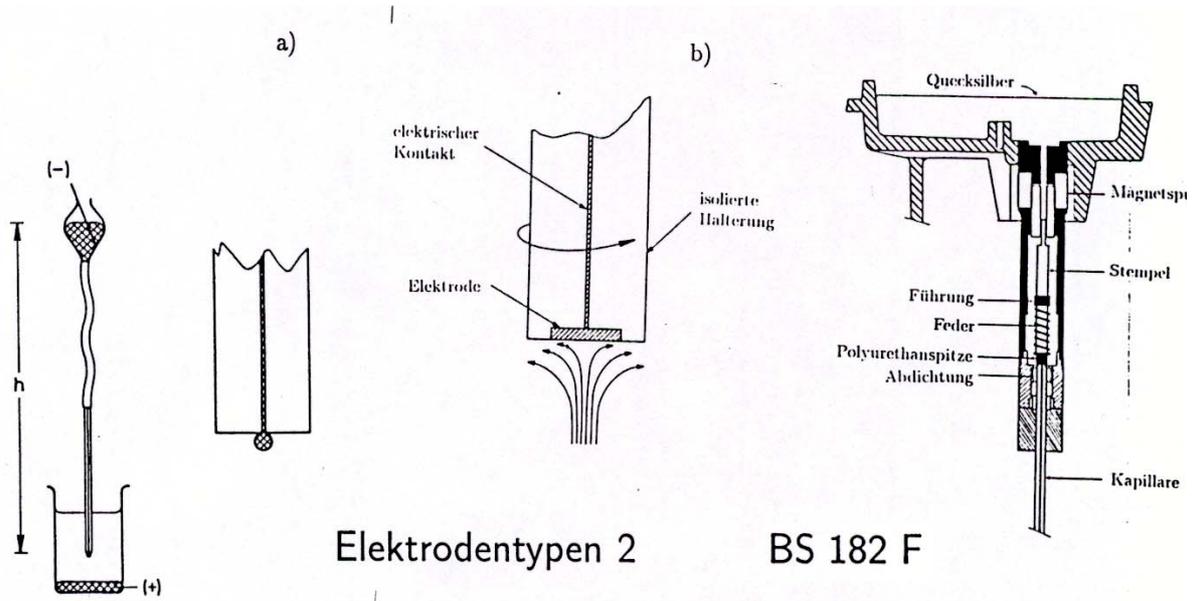
3.2 Zellen

3.3 Elektroden



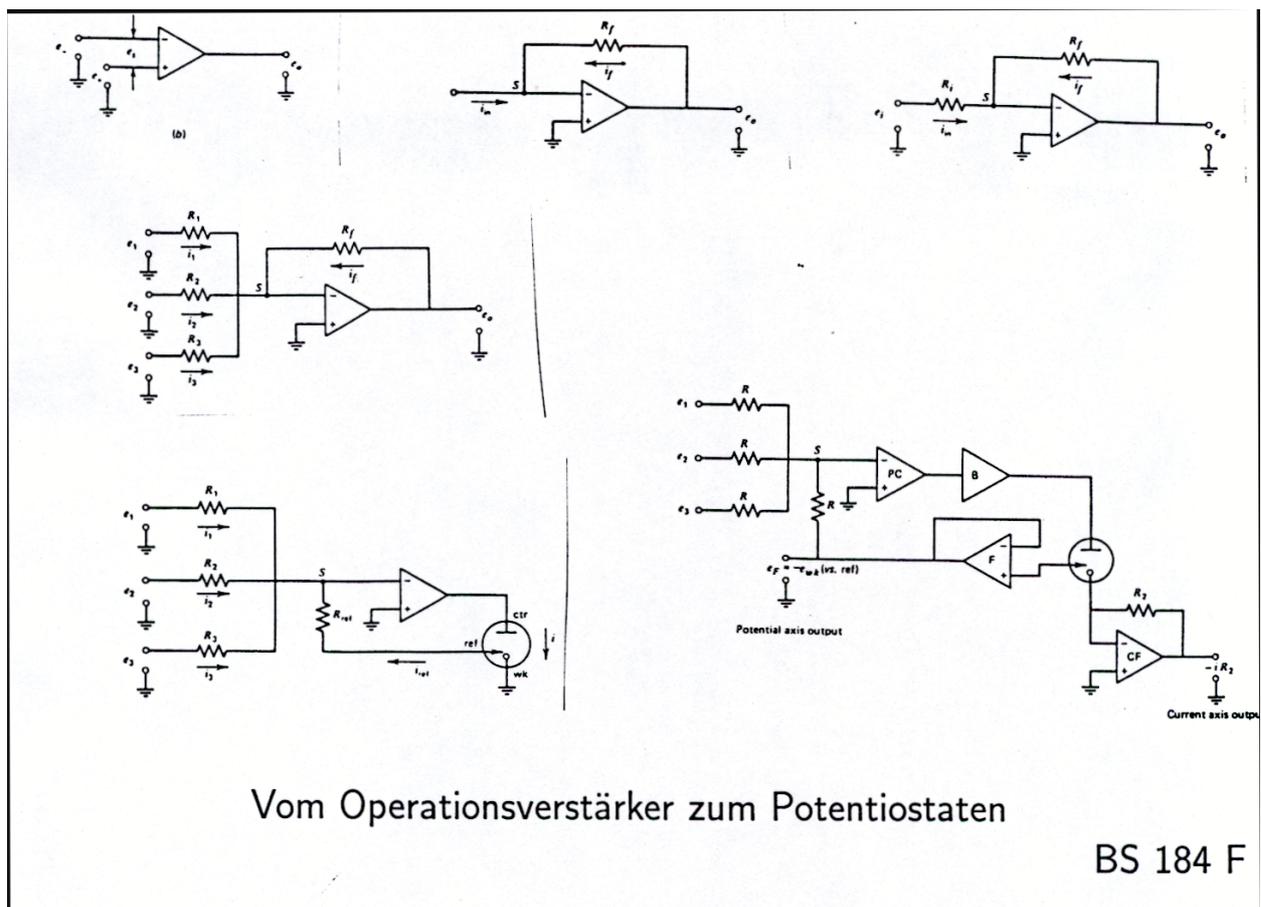
Elektrodentypen 1

BS 181 F



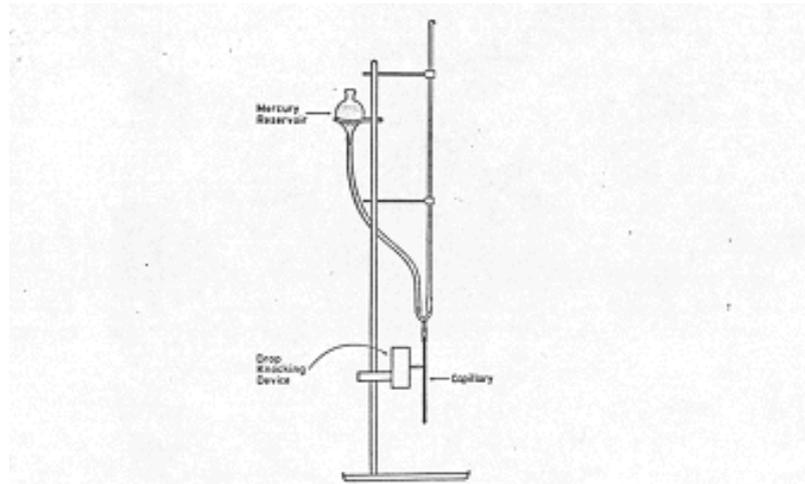
3.4 Elektrolyte

3.5 Instrumente



4 Elektrochemische Konzentrations- und Spurenanalytik

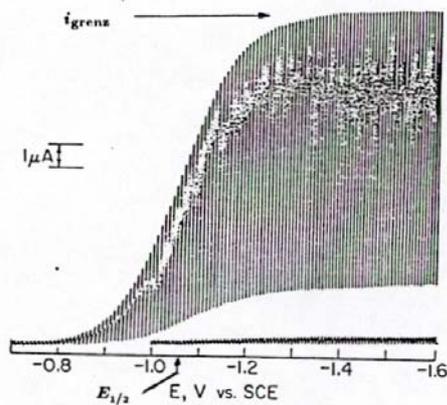
4.1 Polarographie und Varianten



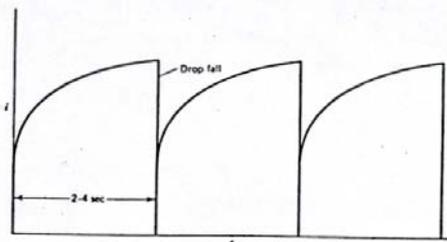
Die Quecksilbertropfelektrode (DME)

nach Bard/Faulkner, *Electroanalytical Methods*, Wiley, 1980

BS 37 F



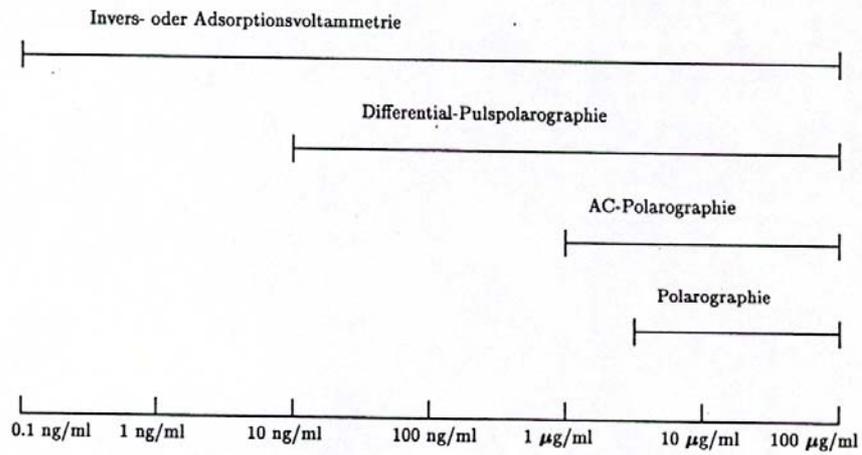
1 mM CrO_4^{2-} in 0.1 M NaOH



Reduktion von Chromat-Ionen an der DME

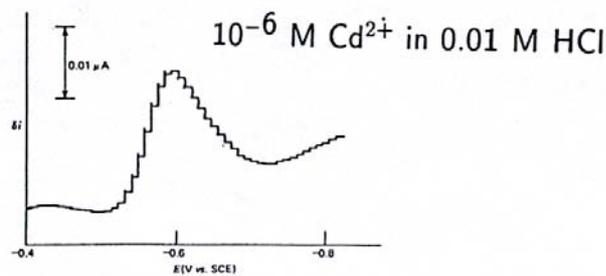
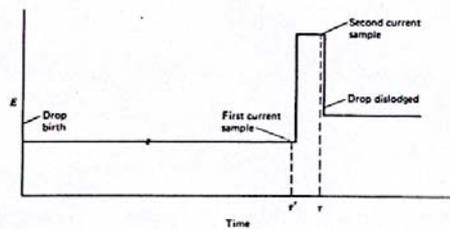
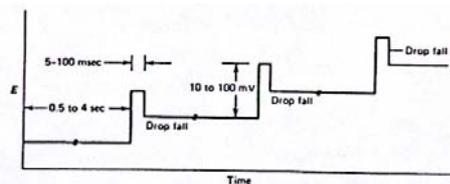
nach Bard/Faulkner, *Electroanalytical Methods*, Wiley, 1980

BS 38 F



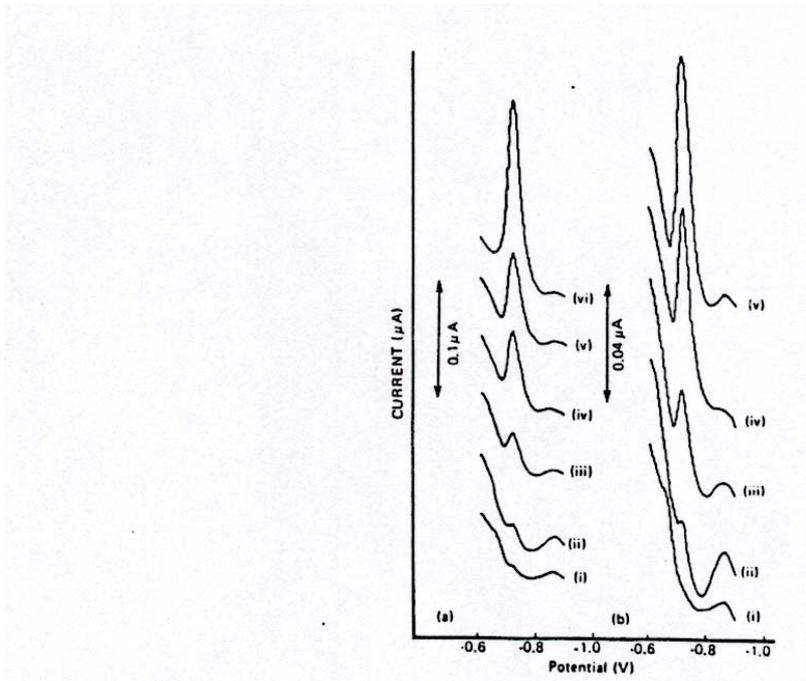
Zugängliche Konzentrationsbereiche bei polarographischen Methoden

BS 39 F



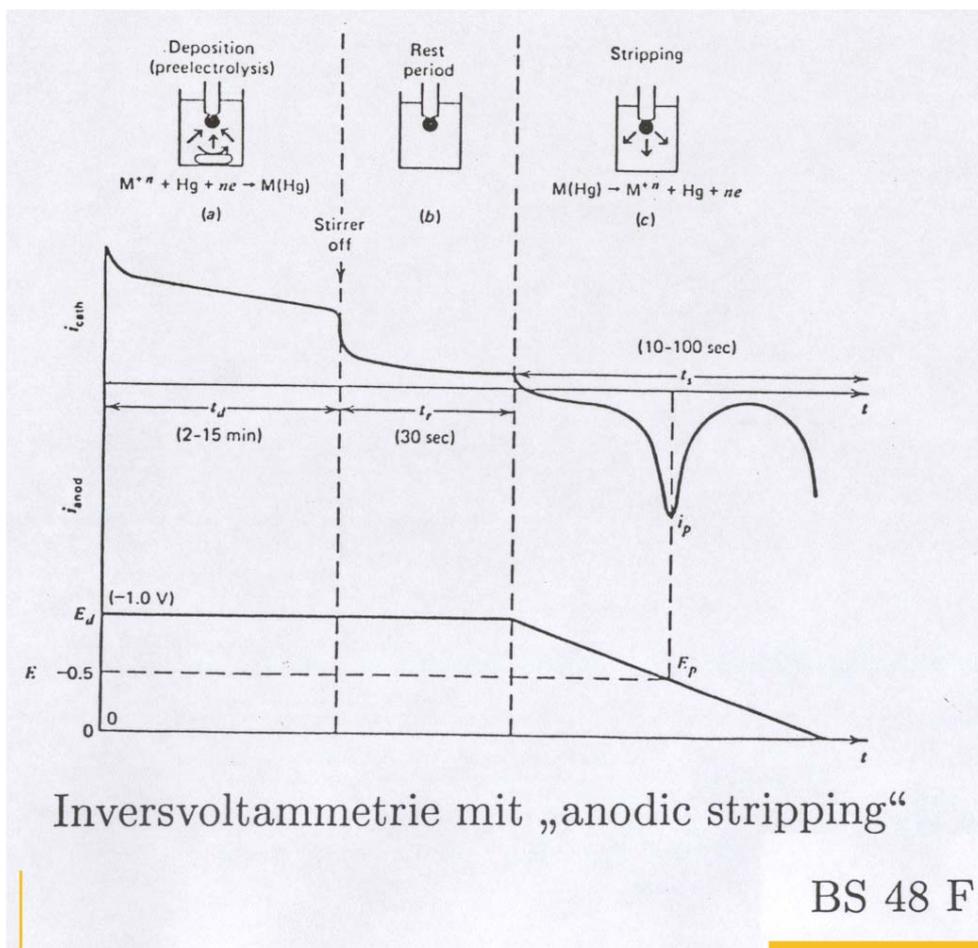
Differentialpulspolarographie

BS 40 F



BS 185 F

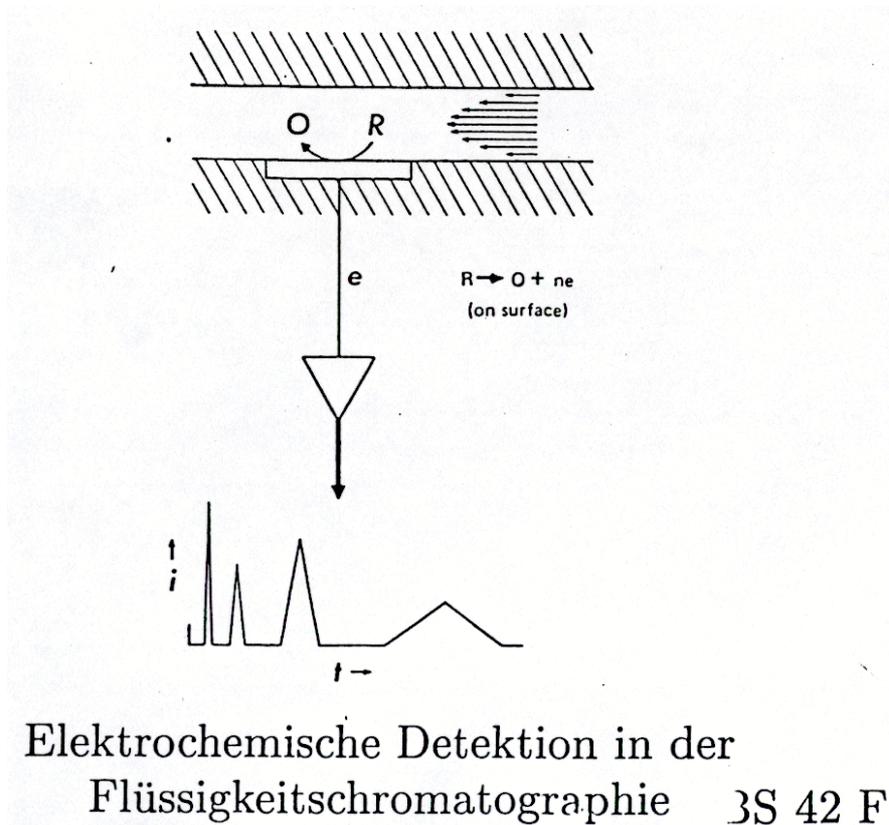
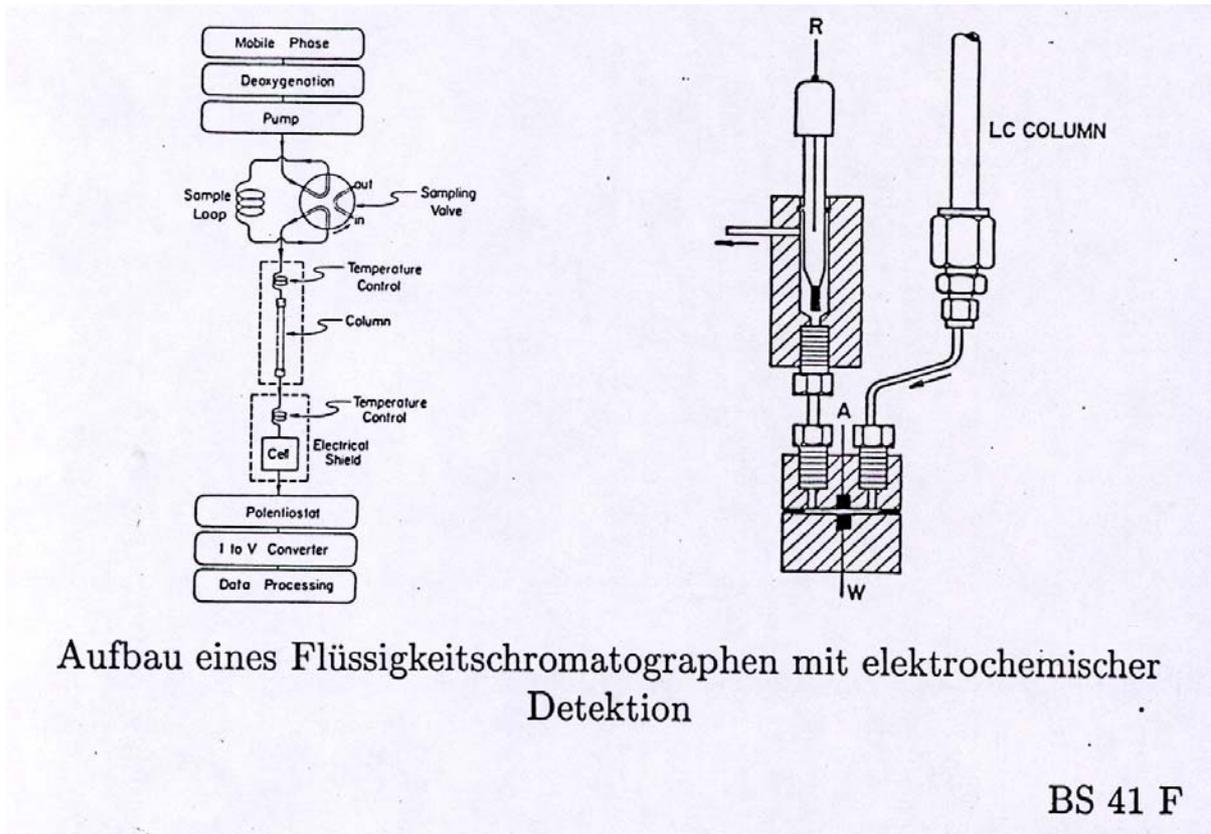
Differentialpuls polarographie von Sulfathiazolderivaten unterschiedlicher Konzentration



Inversvoltammetrie mit „anodic stripping“

BS 48 F

4.2 Hydrodynamische Methoden



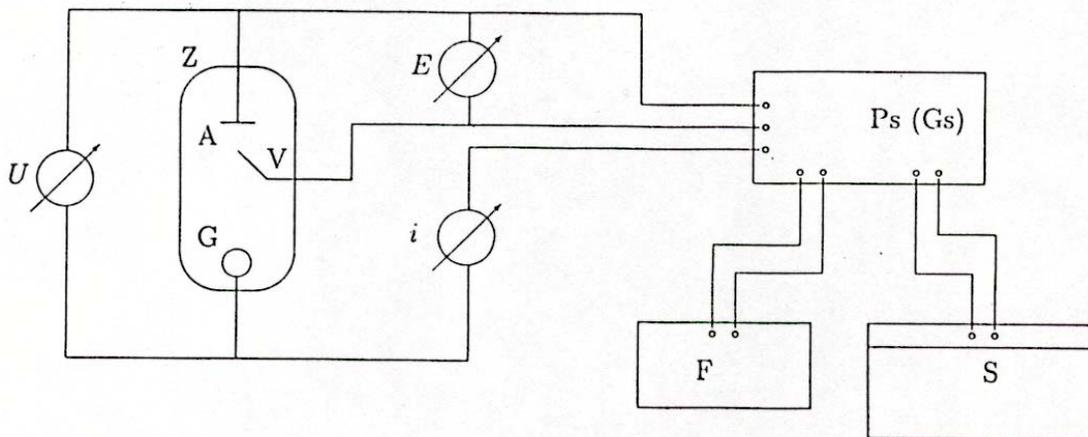
- Phenole (z.B. Antioxidantien)
- aromatische Amine (z.B. Dopamin)
- Thiole (z.B. Cystein, Gluthation, Penicillamin)
- Nitroverbindungen (z.B. Derivate von Carbonylverbindungen)
- Chinone (z.B. Naturstoffe)

Einige elektrochemisch detektierbare Substanzklassen

BS 43 F

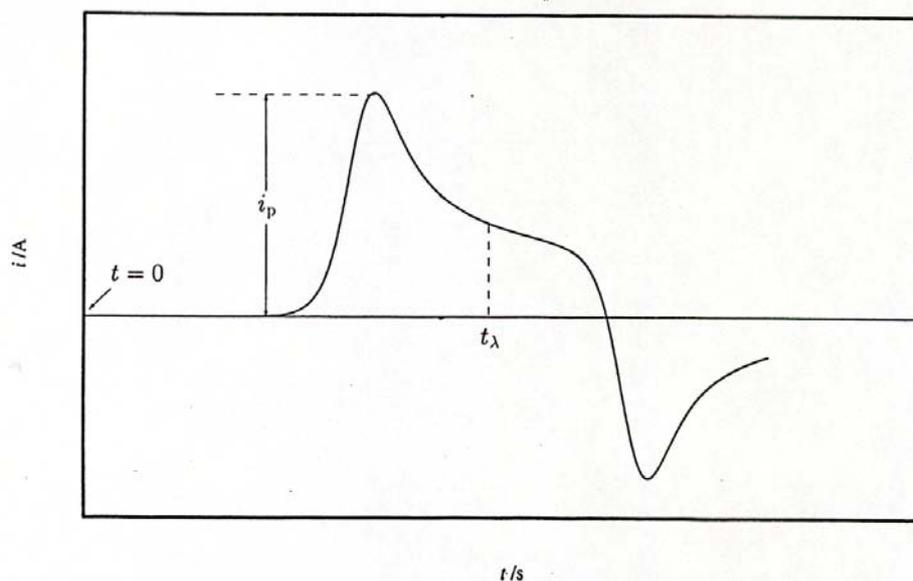
5 Elektroanalytik und chemische Reaktionen

5.1 Chronoamperometrie



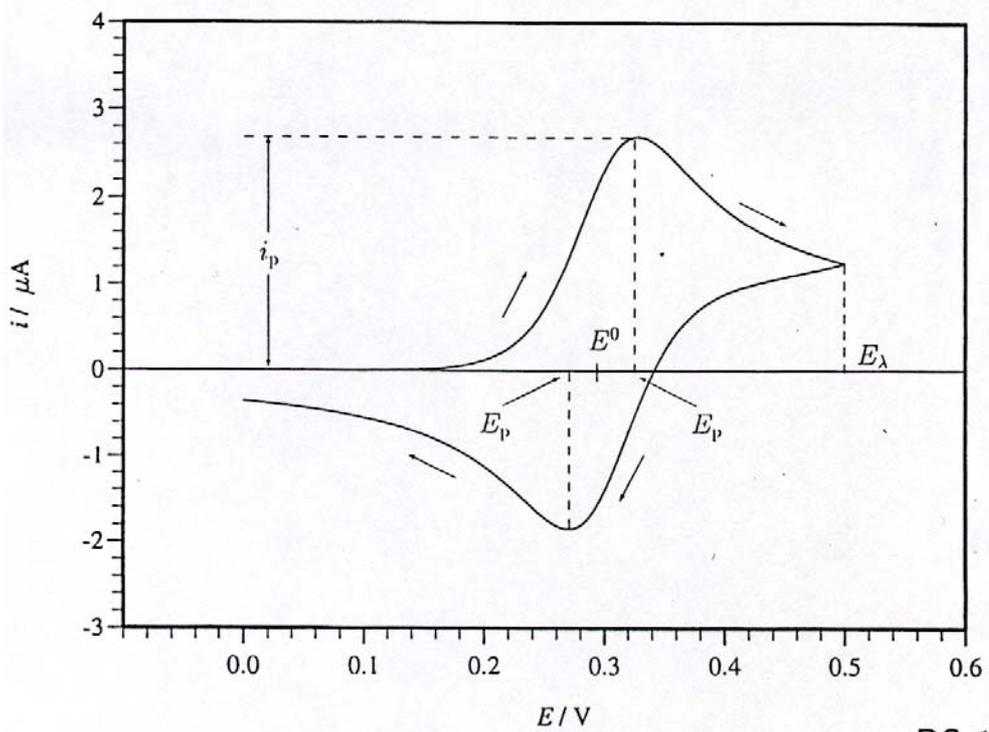
Aufbau eines elektroanalytischen Experiments BS 187 F

5.2 Cyclovoltammetrie



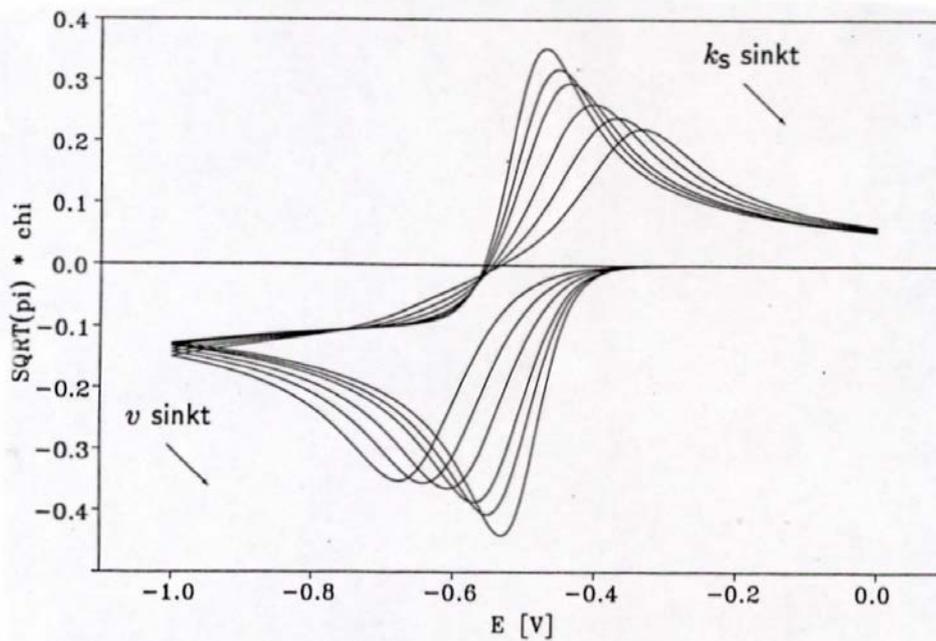
Cyclisches Voltammogramm, i/t -Darstellung

BS 188 F



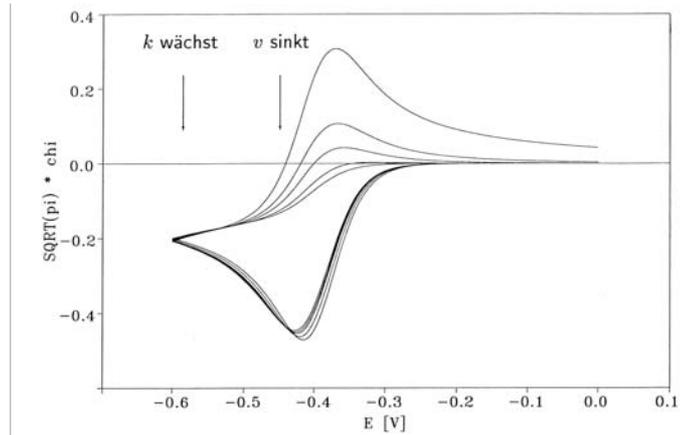
BS 189 F

Cyclisches Voltammogramm, i/E -Darstellung

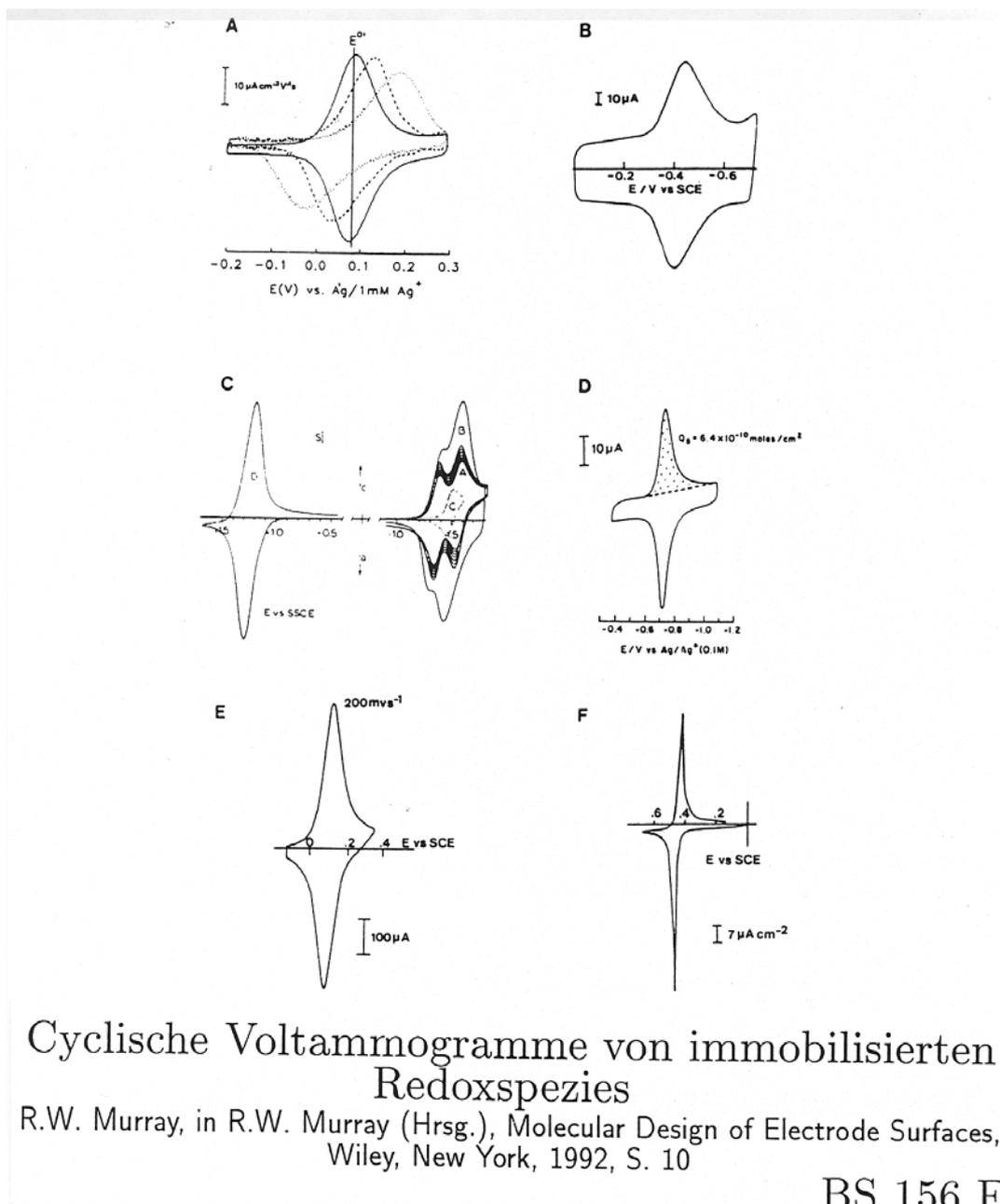


Cyclische Voltammetrie, Hemmung des Elektronenübergangs

BS 52 F



Cyclische Voltammetrie, reversibler Elektronenübergang mit Folgereaktion BS 18 F



Cyclische Voltammogramme von immobilisierten Redoxspezies

R.W. Murray, in R.W. Murray (Hrsg.), Molecular Design of Electrode Surfaces, Wiley, New York, 1992, S. 10

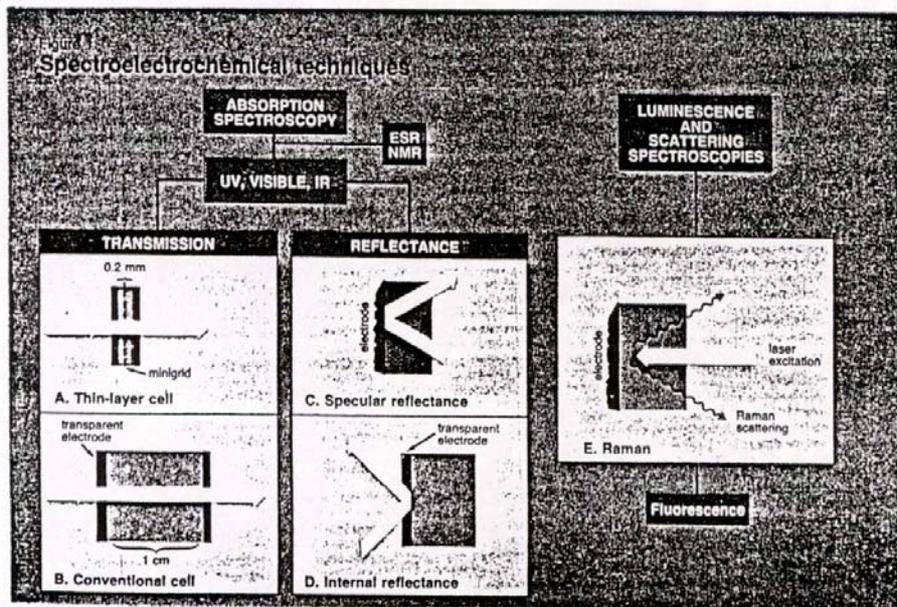
BS 156 F

6 Elektroanalytik und Strukturinformationen

<p>ESR UV/VIS Circulardichroismus IR(FTIR) Raman, SERS ¹H-NMR ¹³C-NMR</p>	<p>Spindichteverteilung in Radikalen elektronische Struktur, räumliche Verteilung optische Aktivität/Antipoden Molekülschwingungen Molekülschwingungen chemische Struktur, Ladungsverteilung chemische Struktur, Ladungsverteilung</p>
<p>Massenspektrometrie Mößbauerspektroskopie</p>	<p>Molekülmasse, funktionelle Gruppen Oxidationsstufen, chemische Umgebung, Bindungen</p>
<p>EXAFS (extended X-ray absorption fine structure)</p>	<p>geometrische Struktur</p>

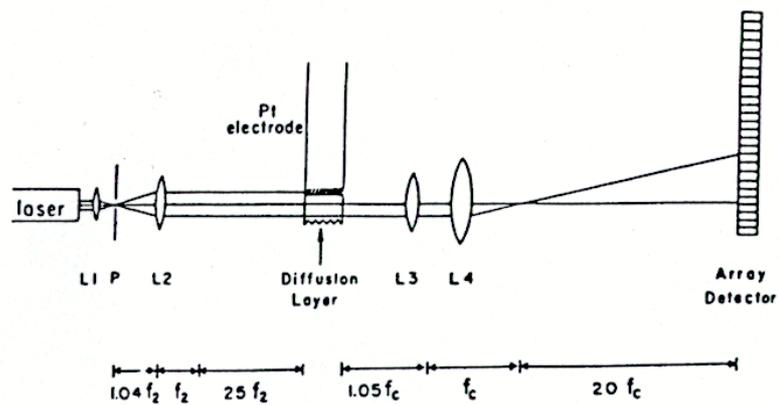
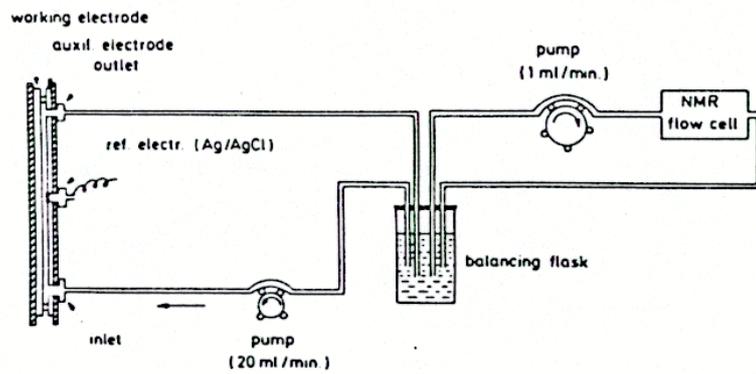
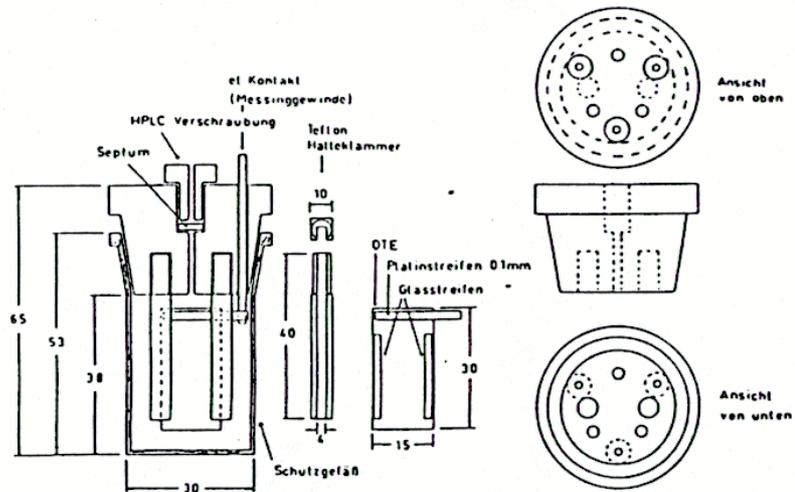
Spektroelektrochemische Methoden

BS 21 F



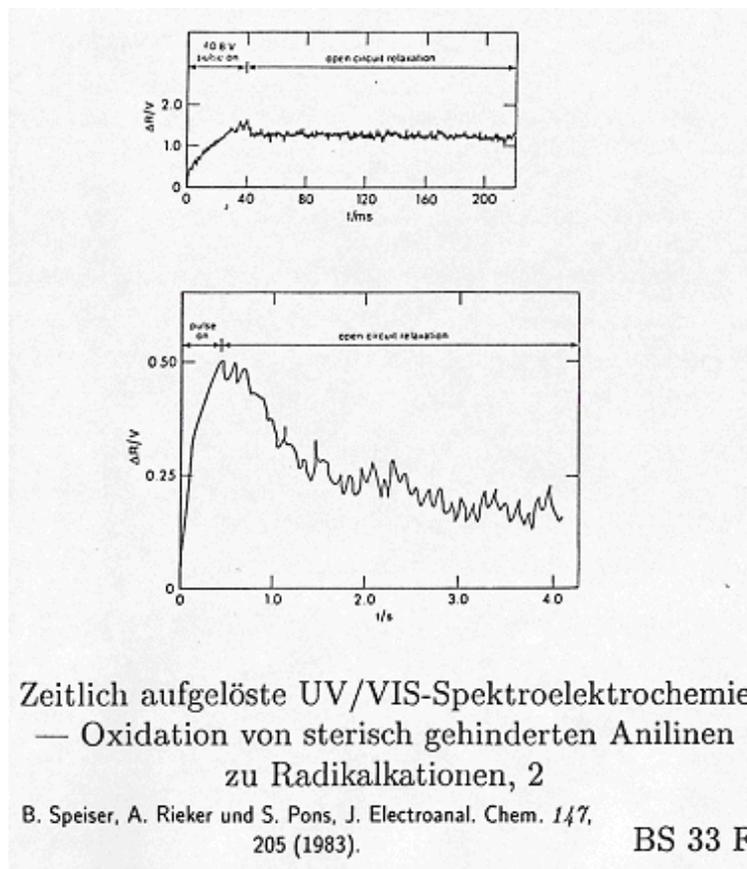
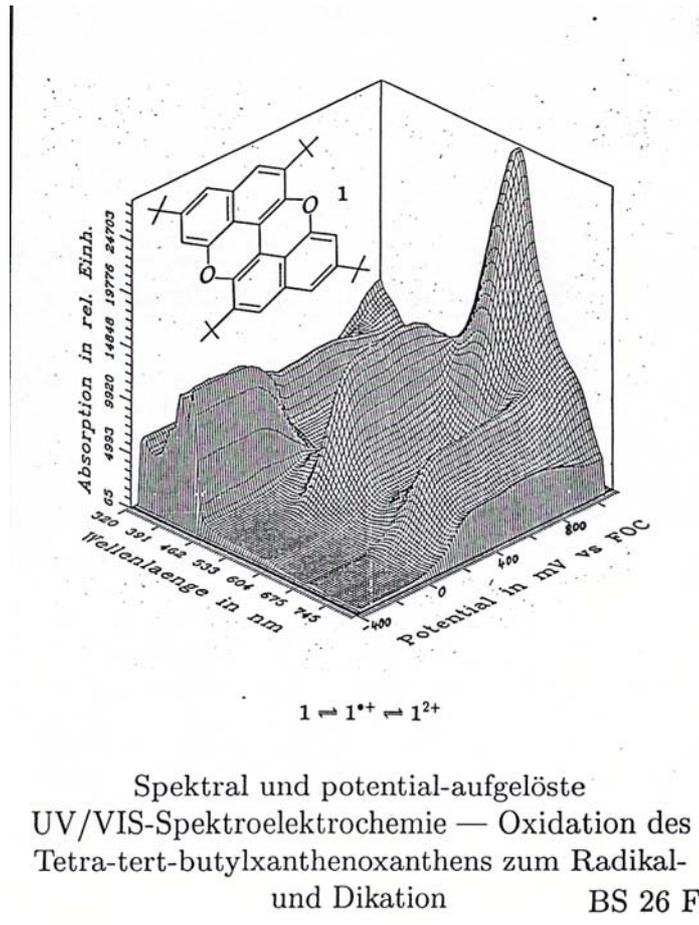
Systematik spektroelektrochemischer Methoden

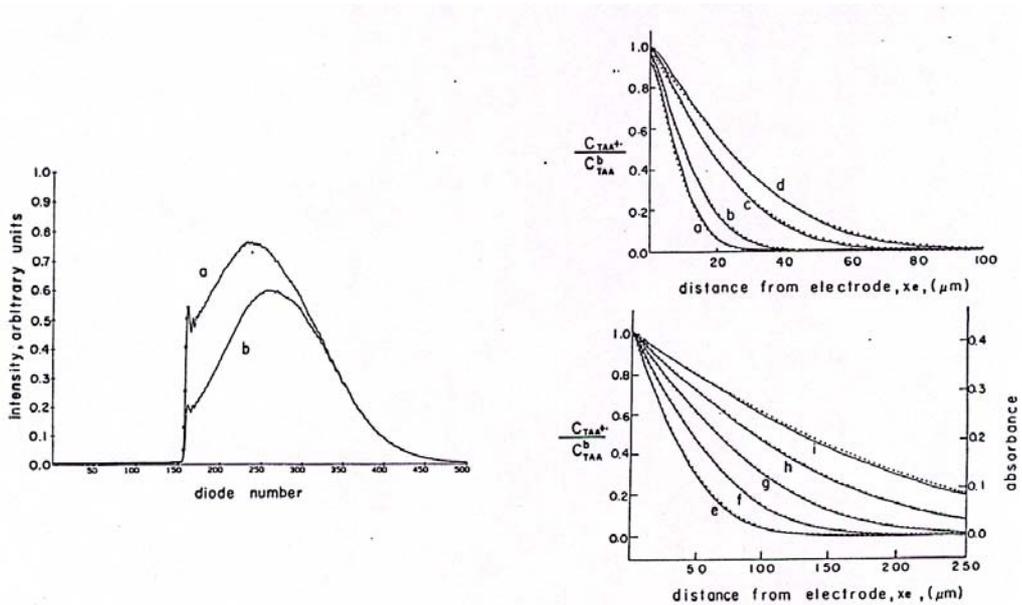
BS 31 F



Zellkonstruktionen für spektroelektrochemische Experimente

BS 22 F





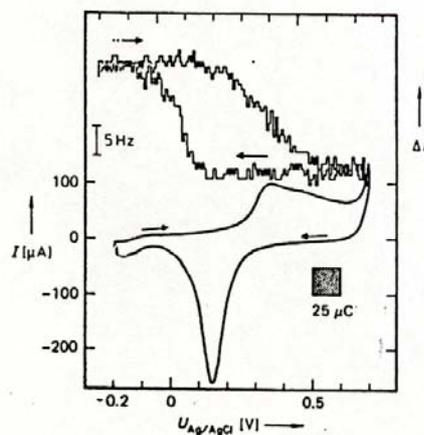
Räumlich aufgelöste UV/VIS-Spektroelektrochemie
 — Oxidation von Tris(4-methoxyphenyl)amin

C.-C. Jan und R.L. McCreery, Anal. Chem. 58, 2771 (1986).

BS 28 F

7 Moderne elektroanalytische Methoden

7.1 Elektrochemische Quarzmikrowaage



Oxidschichtbildung an Au-Elektrode in basischem Medium,
 i/E - und $\Delta f/E$ -Kurven

aus R. Schumacher, Angew. Chem. 102, 347 – 361 (1990)

BS 190 F

7.2 Das elektrochemische Rastermikroskop

8 Schlußbemerkungen