Überblick über elektroanalytische Verfahren im PIA-Praktikum

zusammengestellt von Dr. Herbert Lahl

Elektroanalytische Verfahren

- Methoden Elektrodenreaktionen
  - Faraday-Strom gleich Null
    Die mit einem elektrochemischen Umsatz verbundenen Ströme werden „Faraday Ströme“ genannt
    - Potentiometrie
      - Prinzip: Messung der Leerlaufspannung von Zellen.
        Bestimmungsverfahren: Best. einer Ionen-Aktivität durch stromlose Messung des Potentials zwischen Indikator- und Bezugselektrode.
        Indikationsverfahren: Der Äquivalenzpunkt wird durch die starke Änderung des elektrischenPotentials zwischen Indikator- und Bezugselektrode angezeigt.
        Potentiometrische Titration
        Potentiometrische pH Messung
  - Faraday-Strom ungleich Null
    - Stoffumsatz gering infolge Stromfluss
      - Stromstärke konstant
        - 2 polarisierbare Elektroden Indikatorelektroden
          - Bivoltametrie
            - Prinzip: Voltametrie mit zwei polarisierbaren Mikroelektroden, z.B. Platinelektroden
        - 1 polarisierbare Elektrode
          - Voltametrie
            - Prinzip: Voltametrie mit einer polarisierbaren Elektrode und einer Bezugselektrode. Man schickt einen konst. Strom durch einen voltametrische Zelle und mißt die sich einstellende Spannung im Verlauf der Titration. Diese Spannung entspricht der gewählten Stromstärke auf der Strom/Spannungs-Kurve, deren Stufenhöhe sich während der Titration konzentrationsabhängig ändert. Wie die Potentiometrie mißt die Voltametrie eine Zellspannung; im Gegensatz zur Potentiometrie, wegen des fließenden Stroms jedoch nicht die Leerlaufspanung der Zelle.
      - Spannung konstant oder quasi konstant
        - 2 Polarisierbare Elektroden
          - Spannung konstant
            - Biamperometrie Dead Stop Verfahren
              - Prinzip: Amperometrie mit zwei polarisierbaren Elektroden, z.B. Platinelektroden.
        - 1 polarisierbare Elektrode
          - Spannung konstant
            - Amperometrie
              - Prinzip: Amperometrie mit einer polarisierbaren Elektrode und einer Bezugselektrode. Eine konst. Zellspannung wird an einer voltammetrischen Anordnung im Grenzstrombereich eingestellt und die Diffusionsgrenzströme im Verlauf der Titration gegen dasVolumen der zugegebenen Maßlösung gemessen. Der Äquivalenzpunkt wird aus der Änderung der Stromstärke bei angelegter konstanter Gleichspannung bestimmt.
          - Spannung langsam verändert
            - Voltammetrie
              - Prinzip: Messung von Stromstärke/Spannungs-Kurven, die an Elektroden Aufgenommen werden, deren Material fest oder flüssig ist und/oder deren Oberfläche stationär ist. (Polarographie: DME, HMDE,SMDE, RDE).
          - Zusätzlich angelegte Wechselspannung oder Spannungs-impulse
            - Wechselspannungs-Voltammetrie Pulspolarographie
- Methoden Teilchenwanderung im elektrischen Feld
  - Konduktometrie
    - Prinzip: Es wird die elektrische Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen zur Best. ihres Elektrolytgehalts (Absolutmessung) oder bei Titrationen zur Erkennung des Endpunkts (Indizierung) herangezogen.
  - Elektrophorese
    - Prinzip: Sie beruht auf der Wanderung geladener Teilchen einer Lösung in einem elektrischen Feld. Trenneffekt durch unterschiedliche Geschwindigkeiten.
  - Stoffumsatz quantitativ infolge Stromfluss
    - Spannung konstant
      - Elektrogravimetrie potentiostatisch
        - Prinzip
          Metalle werden als Element oder Oxide durch Anlegen eines Gleichstroms an einer Elektrode vollständig abgeschieden. Die Messung Erfolgt durch Wägung, unabhängig von elektrochemischen Daten.
      - Coulometrie potentiostatisch
        - Prinzip: Es werden Stoffmengen aus der Elektrischen Ladung bestimmt, die zur vollständigen Umsetzung der Stoffe erforderlich sind. Im Unterschied zur Elektrogravimetrie wird die Stoffmenge nicht gewogen, sondern über die zum Umsatz erforderliche elektrische Ladung ermittelt. Anwendungen in Analogie zu den klassischen Titrationen:
          1. Säure-Base_Reaktion 2. Fällungsrektion 3. Kompelxbildungsreaktion 4. Redox-Reaktion.
    - Stromstärke konstant
      - Coulometrie galvanostatisch
        - Prinzip: s. pot. C.
          Zwischenstofffunktion:
          1. Limitierung des Elektroden-potentials.
          2. Bei einer eintretenden Elektrochemischen Umsetzung Des Zwischenstoffs entstehende Produktewirken als Titrator des zu best. Stoffs.