

Spektroelektrochemie: ein autovalidiertes Analyseverfahren

Bestätigung von Ergebnissen über zwei verschiedene Wege in einem einzigen Experiment

Spektroelektrochemische Experimente liefern nicht nur hervorragende qualitative Informationen über Proben, sondern bieten auch die Möglichkeit, die Messdaten zur quantitativen Analyse heranzuziehen. Mit einer einzigen Versuchsreihe erhalten Analytiker zwei Kalibrierkurven: eine mit elektrochemischen Daten und eine weitere mit spektroskopischen Informationen. Die Konzentration der untersuchten Proben wird unter Verwendung beider Kurven

berechnet, wodurch die erzielten Ergebnisse über zwei verschiedene Wege bestätigt werden.

In dieser Application Note zeigt der Vergleich zwischen elektrochemischen und spektroskopischen Bestimmungen, dass mit beiden Messverfahren übereinstimmende Harnsäurekonzentrationen (HS) gemessen werden, wobei die berechneten Werte mit den empirischen Daten nahezu übereinstimmen.

GERÄTE UND SOFTWARE

Für die Messungen in dieser Studie wurden siebgedruckte Kohlenstoffelektroden (110), eine Reflexionszelle für siebgedruckte Elektroden (REFLECELL), eine Reflexionssonde (RPROBE-VIS-UV) und ein SPELEC-Messgerät verwendet (**Abbildung 1**), das mit der Software DropView SPELEC gesteuert wird. Dieser Aufbau ermöglicht es, detaillierte, klare und präzise Informationen über die elektrochemischen Prozesse zu erhalten, die auf der Elektrodenoberfläche ablaufen. DropView SPELEC ist eine spezielle Software, die spektroelektrochemische Informationen liefert und Tools zur geeigneten Verarbeitung und Analyse der aufgenommenen Daten enthält.



Abbildung 1. Verwendetes SPELEC-Messgerät für diese Studie.

ANWENDUNG: BESTIMMUNG VON HARNsäURE

Diese Technik liefert nicht nur spektroelektrochemische Daten zur qualitativen Analyse, sondern ermöglicht auch quantitative Bestimmungen. Um sowohl eine elektrochemische als auch optische Kalibrierungskurve zu erhalten, wurden potentiostatische spektroelektrochemische Experimente mit verschiedenen Harnsäurekonzentrationen (HS) zwischen 1×10^{-5} und 1×10^{-4} mol/L in 0,1 mol/L HCl durchgeführt. Als elektrochemische Messtechnik wurde die

amperometrische Detektion bei einem Potential von +0,80 V und einer Messdauer von 60 s eingesetzt. Die UV-Vis-Spektren wurden mittels Reflexionsmessung (400 ms Integrationszeit) aufgenommen. In dieser Konstellation wurde eine Serie von 150 Spektren unter Verwendung der amperometrischen Detektion innerhalb von 60 s aufgenommen. Die Synchronisation der elektrochemischen und spektroskopischen Messdaten ist dabei durch das SPELEC-Messgerät vollständig gewährleistet.

ERGEBNISSE

Die anhand verschiedener Harnsäurekonzentrationen erhaltenen elektrochemischen Messkurven sind in **Abbildung 2a** dargestellt und zeigen, dass der Strom mit steigender Analytkonzentration zunimmt. In **Abbildung 2b** zeigen die UV-Vis-Spektren bei 60

Sekunden zwei Absorptionsbanden bei 235 nm und 285 nm. Hier nimmt die Absorption (absoluter Wert) mit steigender Harnsäurekonzentration zu, wobei die Bande bei 285 nm am stärksten ausgeprägt ist.

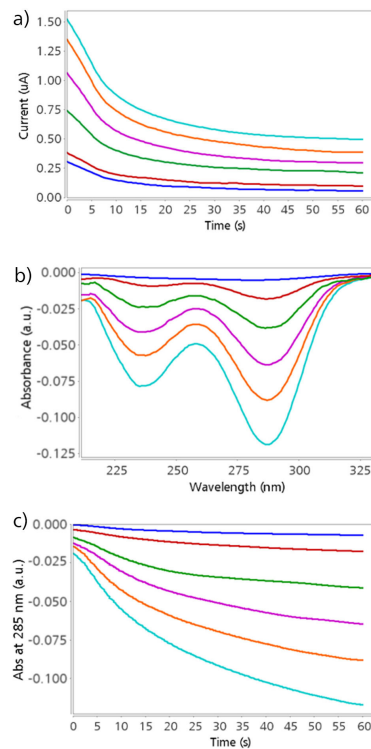


Abbildung 2. Amperometrische Detektion bei +0,80 V und (b) UV-Vis-Spektren, aufgenommen bei 60 s für verschiedene Harnsäurekonzentrationen in 0,1 mol/L HCl. (c) Entwicklung der Absorption bei 285 nm über die Messdauer von 60 s, ermittelt mit dem Tool "Spectra vs time". Harnsäurekonzentration: 0,01 mmol/L (blaue Linie), 0,02 mmol/L (rote Linie), 0,04 mmol/L (grüne Linie), 0,06 mmol/L (rosa Linie), 0,08 mmol/L (orange Linie) und 0,1 mmol /L (türkisfarbene Linie).

Um die Entwicklung des optischen Signals zu veranschaulichen und die Genauigkeit der ausgewählten Daten zu gewährleisten, ist in **Abbildung 2c** die Entwicklung der Absorptionsbande bei 285 nm in Relation zur Zeit für jede untersuchte Harnsäurekonzentration dargestellt. Dieses Diagramm

wurde mit dem in der Software DropView SPELEC implementierten Tool "Spectra vs.time" erstellt. Es wurden zwei Kalibrierungskurven mit der Stromstärke und der Absorption bei 285 nm bei je 60 s in Abhängigkeit der Harnsäurekonzentration erstellt (**Abbildung 3**).

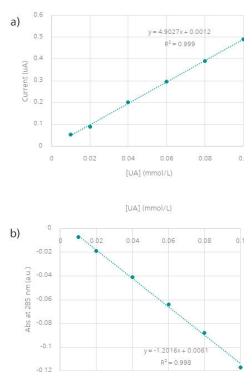


Abbildung 3. Kalibrierungskurven, erstellt aus (a) elektrochemischen und (b) spektroskopischen Daten.

Der autovalidierende Charakter der Spektroelektrochemie wurde durch Auftragung der ermittelten Konzentrationen anhand der elektrochemischen Kalibrierkurve gegenüber den ermittelten Konzentrationen anhand der spektroskopischen Kalibrierkurve nachgewiesen (Abbildung 4). Dieser autovalidierende Charakter ist auf die beiden unabhängigen Messsignale zurückzuführen, die gleichzeitig für jede Probe erhalten werden, was für analytische Zwecke sehr

nützlich ist. Hier wurden eine Steigung von 0,999 und ein Achsenabschnitt von 7×10^{-5} ermittelt. Da die Steigung näherungsweise eins und der Achsenabschnitt näherungsweise null ist, wurden die Harnsäurekonzentrationen folglich sowohl durch die elektrochemischen als auch durch die spektroskopischen Signale ohne nennenswerte Unterschiede bestimmt, was beweist, dass die UV-Vis-Spektroelektrochemie eine autovalidierte Methode für die quantitative Analyse ist.

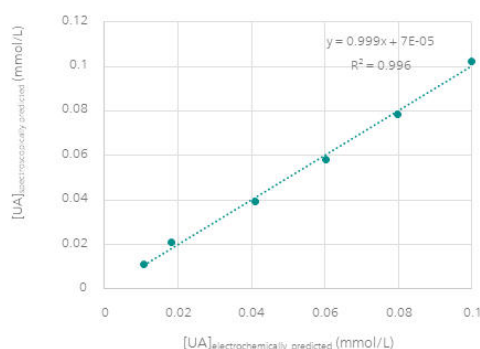


Abbildung 4. Ermittelte Konzentrationen anhand der elektrochemischen Kalibrierungskurve vs. den ermittelten Konzentrationen anhand der spektroskopischen Kalibrierungskurve.

Abschließend wurde die Harnsäurekonzentration von zwei Proben (**Tabelle 1**) anhand beider Kalibrierkurven ermittelt. Die spektroelektrochemischen Ergebnisse zeigen bei 60 s einen Strom von 0,092 uA und eine Absorption von -0,018 a.u. bei 285 nm für Probe 1

und einen Strom von 0,297 uA und eine Absorption von -0,066 a.u. bei 285 nm für Probe 2. Die Übereinstimmung zwischen den praktisch ermittelten und den tatsächlichen Konzentrationen beweist die analytischen Eigenschaften dieser Technik.

Tabelle 1. Konzentrationen (in mmol/L), ermittelt anhand der Kalibrierkurven, die aus elektrochemischen und spektroskopischen Daten erstellt wurden.

Probe	[UA]	[UA] _{elektrochemisch}	[UA] _{spektroskopisch}
1	0,020	0,019	0,020
2	0,060	0,060	0,060

FAZIT

Die UV-Vis-Absorptionsspektroelektrochemie ist nicht nur eine sehr gute Technik zum Verständnis von Reaktionsmechanismen, sondern auch eine hervorragende Technik für quantitative Zwecke. Diese Studie zeigt die Nützlichkeit dieser analytischen Messtechnik bei der Bestimmung von Harnsäure. Darüber hinaus wurde der autovalidierende Charakter

der Spektroelektrochemie nachgewiesen, da sowohl elektrochemische als auch spektroskopische Kalibrierkurven zu identischen Konzentrationsbestimmungen von Harnsäure führen und Ergebnisse liefern, die mit der tatsächlichen Konzentration der Proben genau übereinstimmen.

Spektroelektrochemisches Messgerät - SPELEC-Instrument

Spektroelektrochemie für jedermann - Eine

Kombination aus zwei Verfahren als perfekte Lösung für Ihre Forschung

ANERKENNUNGEN

Diese Studie wurde in Zusammenarbeit mit der Instrumental Analysis Group (Andrea Santiuste, Lydia

García, Cristina Moreno, Aránzazu Heras und Álvaro Colina) der Universität Burgos (Spanien) durchgeführt.

CONTACT

Metrohm Deutschland
In den Birken 3
70794 Filderstadt

info@metrohm.de

GERÄTEKONFIGURATION



SPELEC UV-VIS-Messgerät (200 - 900 nm)

SPELEC ist ein Messgerät zur Durchführung spektroelektrochemischer Messungen. Es kombiniert in nur einer Box eine Lichtquelle, einen Bipotentiostat/Galvanostat und ein Spektrometer (UV/VIS-Wellenlängenbereich: 200 - 900 nm) mit einer dedizierten spektroelektrochemischen Software, die eine Synchronisation optischer und elektrochemischer Experimente ermöglicht.



Reflexionszelle für Dickfilmelektroden

Zelle aus Polytetrafluorethylen, geeignet zur Durchführung von Reflexionsexperimenten mit Dickfilmelektroden im Standardformat mit der elektrochemischen Zelle in der Mitte des Streifens. Verschlusssystem mit leistungsstarken Magneten.



Reflexionssonde VIS-UV

Reflexionssonde VIS-UV zur Durchführung von Reflexionsexperimenten, geeignet für die Arbeit mit unserer Reflexionszelle für unsere Dickfilmelektroden oder mit einer konventionellen Zelle.



Dickfilmelektrode aus Kohlenstoff

Dickfilmelektrode aus Kohlenstoff (AUX: C; REF: Ag).. Für das Arbeiten mit Mikrovolumen einsetzbar sowie für dezentrale Analysen oder die Entwicklung spezifischer Sensoren geeignet.