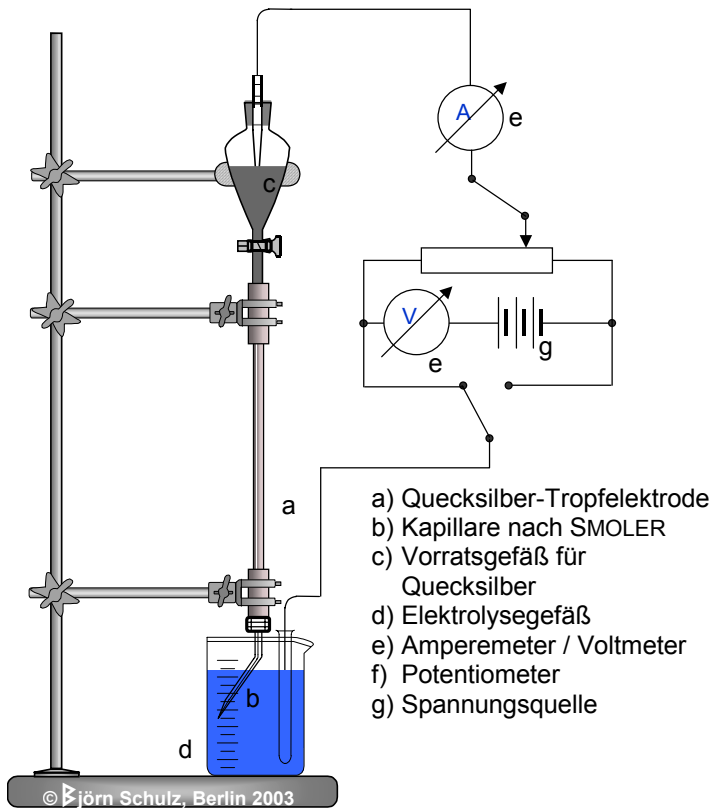


Über die Polarographie

von Björn Schulz, Berlin 2003

<http://www.lernmaus.de>

Polarographische Messanordnung

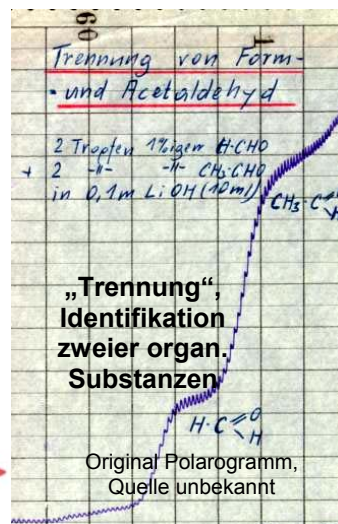
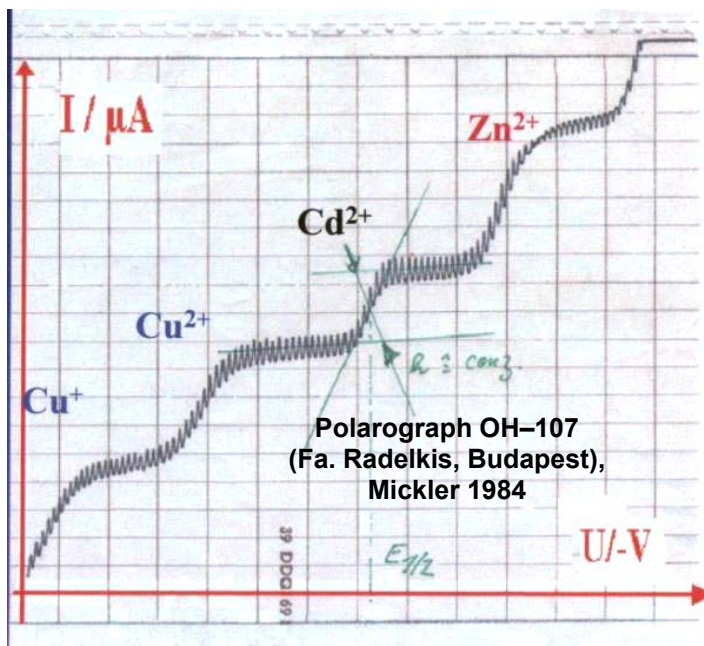


Rede von Herovský (Auszug)

JAROSLAV HEYROVSKÝ
The trends of polarography
Nobel Lecture, December 11, 1959

The reason why I keep some 38 years to the electrochemical researches with the dropping mercury electrode is its exquisite property as electrode material. Its physical conditions of dropping as well as the chemical changes during the passage of the electric current are well defined, and the phenomena displayed at the dropping mercury electrode proceed with strict reproducibility. Owing to the latter property the processes at the electrode can be exactly expressed mathematically. According to the registering apparatus called "polarograph", which draws automatically curves characteristic of the electrode processes, the electrochemical studies with the dropping mercury electrode and the analytical methods developed on these investigations have been called "polarography".

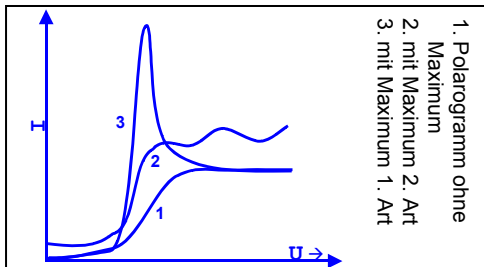
Polarogramm („polarographisches Spektrum“)



Die Polarogramme zeigen sehr schön die entspr. polarographischen Stufen der einzelnen Spezies, sowie ihre Halbstufenpotentiale, leider fehlt der Maßstab, sowie die Messtemperatur bei der Beschriftung. Nähere Erläuterung gibt es im Vortrag selbst.

– Polarographie – Begriff, Definition, Eingrenzung

- **Polarographie** als Teilgebiet der **Voltammetrie** („Volt-am(pero)-metrie“), welche I-U-Beziehungen an Elektroden unterschiedl. Beschaffenheit untersucht
- I-U-Diagramme („Voltammogramme“) erlauben qualitative und quantitative Aussagen über untersuchte Lösungen, Polarographie speziell liefert **Polarogramme**
- $I = f(U)$, bedingt allein durch **Diffusion!**
- Polarographie ist eine Methode zur Untersuchung von I-U-Verhalten an flüssigen Elektroden, deren Oberfläche kontinuierlich oder periodisch regeneriert wird (IUPAC Compendium of analytical nomenclature, Pergamon Press, Oxford, England [1978])

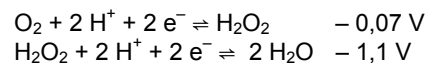


Vorteile der tropfenden Hg-Elektrode (DME):

- permanent regenerierende, erneuernde **Oberfläche** (gute Reproduzierbarkeit, wiederholbare Messungen in der selben Lösung, immer gleiche I-U-Kurvenverläufe, unabhängig von Geschwindigkeit der Aufnahme; keine „Passivierung“, folgende Messung unbeeinflusst von vorhergehenden Prozessen)
- hohe **H₂-Überspannung** am Quecksilber, so dass recht negative Potentiale erreichbar werden und ohne störende H₂-Entwicklung (Zersetzung von Wasser) sogar Alkali- und Erdalkalimetalle erfassbar werden
- Hg weist hohes positives elektrolytisches Potential auf (sehr edel), daher **indifferent**: Für Messungen an **Redox – Systemen** par excellence geeignet.
- geringe abgeschiedene Stoffmenge n nur in unmittelbarer Umgebung der DME, i.e. Konzentration an Depolarisator nimmt nur unwesentlich ab
- Analysierbarkeit sehr kleiner Volumina (0,01 – 0,0005 ml) sowie sehr geringer Konzentrationen in der **Mikroanalyse** (Messung u. U. nicht bel. wiederholbar!)
- großer Bereich an Potential zugänglich, daher für unzählige Stoffe aus organischen und anorganischen Redox – Systemen zugänglich (bei geeigneter Wahl des Grundelektrolyten und Bezugselektrode!)

zusätzliche Vorteile der Hg-Strahl-Elektrode:

- glatter Kurvenverlauf da $i_c = 0 \wedge dA(\text{Hg}) = 0$
- Einsatz im Wechselstrombereich mit Oszillographen



Anforderungen an den Leitelektrolyten

- indifferent
- etwa in 50 – 100facher Konzentration zum Depolarisator
- Begrenzung der negativen Seite des Potentialanwendungsbereichs
- meist Alkali- Ammoniumsalze, bzw. Tetramethyl-/Tetraethylammoniumhydroxid

Puffer

Bes. bei organischen Verbindungen ist $E_{1/2}$ pH-abhängig, so dass die Lösung gepuffert werden muss, geeignet sind z.B. Acetat-, Borat- oder Phosphatpuffer, diese müssen indifferent sein, sie können auch die Funktion des Leitelektrolyten mit übernehmen.

Anforderungen an die Analysenlösung

- Depolarisator
- Grundelektrolyt, indifferent
- Sauerstoffabsorber
- Komplexbildner
- Pufferlösung
- Maximadämpfer

Komplexbildner

Liegen Halbstufenpotentiale zu dicht beieinander, dann müssen sie mit Hilfe eines Komplexbildners „auseinander gezogen“ werden. Das trifft besonders dann zu, wenn man Spuren unedler Metalle in Anwesenheit eines großen Überschusses eines edleren zu bestimmen versucht. Zyanid-, Hydroxid-, Chloridkomplexe eignen sich.

Analytik

kurze Übersicht über die wichtigsten polarographischen Anwendungen

- Bestimmung von Arzneimitteln von Vitaminen (Ascorbinsäure, Chinin, Diazepam, Nicotinamid, Riboflavin, Thiamin, ...)
- Saccharin in Tabletten, Fructose und Glucose
- Best. v. Nitroverbindungen und Benzol im Blut, Harn und Atem
- Bestimmung von Cystin in Eiweißstoffen
- Serologische Reaktionen
- Schwermetallbestimmungen
- Bestimmung von Sauerstoff
- Reinheitsprüfung von Wasser
- Legierungs- und Erzanalysen

Polarometrische Titrationen

→ nahezu alle Ionen auch aus sehr dünnen Lösungen erfassbar

Mikroanalytische Bestimmungen

→ Bestimmung kleinster Konzentrationen

**Lineare Diffusion an der DME: — Ilkovič – Gleichung —
Herleitung, Ilkovič – Koeffizient**

- Konvektive, lineare **Diffusion**, keine Migration!
- **Dionýs Ilkovič** (1934)

Massestrom („Geschwindigkeit“) m , **genauer** $\dot{m} = \frac{dm}{dt} \left[\frac{g}{s} \right]$

$$a) J = -D \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = -\sqrt{\frac{7 \cdot D}{3 \cdot \pi \cdot t}} (c - c_0)$$

c – Gesamtkonzentration, c_0 – Konz. des diffundierenden Stoffes an der Elektrodenoberfläche, J – Stromfluss an Ionen, D – Diffusionskoeffizient, x – Abstand von der Elektrodenoberfläche

b) Messung des **mittleren Stromes** \bar{I}

$$\bar{I} = \frac{1}{t_1} \int_0^{t_1} I dt = \frac{z \cdot F}{t_1} \int_0^{t_1} J A_0(\text{Hg}) dt$$

c) mit: $A_0(\text{Hg}) = 4 \cdot \pi \cdot r^2 = (36 \cdot \pi)^{1/3} \cdot \rho(\text{Hg})^{-2/3} \cdot m^{2/3} \cdot t^{2/3}$ ($V = 4/3 \pi r^3$)

$$\rightarrow \bar{I} = \frac{6}{7} \left(\frac{7}{3} \pi \right)^{1/2} \cdot (36 \cdot \pi)^{1/3} \rho(\text{Hg})^{-2/3} z \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t_1^{1/6} (c - c_0) \quad \bar{I} = \frac{6}{7} I_{\max}$$

$$= 0,6285 \cdot 10^{-3} z \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t_1^{1/6} (c - c_0) = \chi (c - c_0) \quad F = e \cdot N_A$$

c [mol/l]; D [cm² s⁻¹]; F [C mol⁻¹] Faradaykonst.; m [g s⁻¹]; t_1 [s] Tropfzeit eines Tropfens

→ Für den **Diffusionsgrenzstrom** gilt: $\bar{I}_D = \chi \cdot c$, da $c_0 = 0$ (stationäres GGW)

Alternative Darstellung bezieht sich auf den **Momentanstrom** (bes. in der US-Literatur):

$$I_D = \frac{(36 \cdot \pi)^{1/3}}{\sqrt{\frac{3}{7} \pi}} \rho(\text{Hg})^{-2/3} z \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t_1^{1/6} \cdot c$$

$$= 707,51 \cdot z \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t_1^{1/6} \cdot c = \chi \cdot c = \chi \cdot (c)$$

Achtung: andere Einheiten für: I_D [μA]; m [mg s⁻¹]; für diese Einheiten würde sich für den mittleren Strom folgende Gleichung ergeben:

$$\bar{I}_D = 606,44 \cdot z \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t_1^{1/6} \cdot c \quad \text{Achtung: Faradaykonstante wird mitberechnet.}$$

Folgerungen:

- direkte Proportionalität $\bar{I}_D \propto c$ ermöglicht analytische Bestimmungen: Abhängigkeit der Konzentration des Depolarisators: **Abhängigkeit der Stufenhöhe** von der Konzentration (Eichkurve)
- Bestimmung von z (bekannt sei D)
- Temperaturabhängigkeit, da $\rho_{\text{Hg}} = f(\vartheta)$
- Abhängigkeit \bar{I}_D von Behälterhöhe, Kapillarkonstanten, Potential, Tropfzeit ersichtlich
- die von **Koutecký korrigierte Gleichung** liefert nicht annähernd gute Ergebnisse, sie berücksichtigt die sphärische Diffusion der gekrümmten Elektrode (Verringerung der Diffusionsschicht) und lässt sich mit Hilfe eines Korrekturfaktors leicht herleiten!

Weitere polarographische Verfahren

- a) Derivatpolarographie
- b) Tastpolarographie
- c) Rapidpolarographie
- d) Wechselstrompolarographie
- e) Oszillographische Polarographie
- f) Inverse Polarographie

Analytische Informationen im Polarogramm:

$E_{1/2}$ ist charakteristisch für die Art des Analyten (Beschaffenheit dient der Identifikation)
 I_D ist proportional zur Analytkonzentration (d. h. mit Hilfe einer Eichgeraden oder mit der Ilkovič-Gleichung kann man analytische Bestimmungen mit einer Genauigkeit von in der Regel 1 – 2% durchführen.)

Qualitativ:

Quantitativ:

Analyt wird	Reaktionsgleichung	Vorzeichen des Stroms	Polarisationsspannung	$E_{1/2} = E^0$, da $\bar{I} = \frac{\bar{I}_D}{2} \wedge \sqrt{\frac{D}{D^*}} \approx 1$	Halbstufenpotential
(I) reduziert	$A^{z+}(\text{aq}) + z e^- \rightarrow A(\text{Hg})$	negativ	negativ	$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{I}}{I_D - \bar{I}} \sqrt{\frac{D}{D^*}}$	Tomeš-Gleichungen
(II) oxidiert	$A^{z-}(\text{aq}) \rightarrow A^{z+}(\text{aq}) + z e^-$	positiv	positiv	$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_D - \bar{I}}{\bar{I}} \sqrt{\frac{D}{D^*}}$	