

## THEORETISCHE UND PRAKTISCHE ASPEKTE DER ANWENDUNG EINER PSEUDOSTATIONÄREN QUECKSILBERTROPFELEKTRODE IN DER ANODISCHEN INVERSVOLTAMMETRIE

F. SCHOLZ, R. ROLOFF und G. HENRION

*Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, 1040 Berlin,  
Deutsche Demokratische Republik*

Eingegangen am 15. Oktober 1982

Es wird gezeigt, wie eine Quecksilbertropfelektrode mit einer Tropfzeit von 20 bis 30 Minuten einfach hergestellt werden kann. Die Hydrodynamik dieser pseudostationären Quecksilbertropfelektrode (PSDME) ist leicht berechenbar. Zur Beschreibung der Abhängigkeit des anodischen Peakstroms von der Elektrolysezeit mußte die bekannte Stromberg-Gleichung modifiziert werden. Diese modifizierte Gleichung trägt dem Tropfenwachstum Rechnung und ist experimentell verifiziert. Die mit dieser PSDME erreichten Nachweisgrenzen entsprechen den mit stationären Quecksilbertropfen (HMDE) erreichten. Für Konzentrationen oberhalb der zehnfachen  $3\sigma$ -Nachweisgrenzen beträgt die relative Standardabweichung ca. 1%.

Die anodische Inversvoltammetrie (ASV) von Metallionen in wäßrigen Lösungen ist vom Standpunkt der Analytik ein umfangreich und gründlich bearbeitetes Gebiet. Sie bietet hervorragende Möglichkeiten zur Analyse sehr kleiner Konzentrationen. Die praktische Nutzung der ASV steht jedoch noch hinter ihren Potenz zurück. Das findet eine Erklärung im zum Teil erheblichen experimentellen Aufwand. Dabei gibt besonders die Elektrode verschiedene Probleme auf. Die HMDE besitzt entweder eine schlechte Reproduzierbarkeit bei einfacher Konstruktion oder eine gute Reproduzierbarkeit bei aufwendiger Konstruktion. Quecksilberfilmelektroden (MTFE), die zu den niedrigsten Nachweisgrenzen führen, setzen Festkörperelektroden voraus, die noch häufig durch Beschaffenheit, Preis oder Herstellungsaufwand diskriminiert sind. Prinzipielle Vor- und Nachteile dieser Elektroden sollen hier nicht diskutiert werden<sup>1-7</sup>. Kürzlich macht Bond<sup>8</sup> nochmals auf den potentiellen Wert langsam tropfender Quecksilberelektroden aufmerksam. Spätestens seit Auftreten der statischen Quecksilbertropfelektrode (SMDME)<sup>9-13</sup> ist die Nutzung langsam tropfender Elektroden theoretisch überholt. Praktisch sollten aber gerade die langsam tropfenden Elektroden in kleineren analytischen Laboratorien Anwenden finden. Die wenigen Mitteilungen über Untersuchungen mit der PSDME betrafen meist Glaskapillaren, die in der Flamme verjüngt wurden<sup>14-16</sup>. Velghe und Claeys<sup>15</sup> gehen ausführlich auf die Probleme dieser Prozedur ein. Smoler<sup>27</sup> und Novotný und Mitarbeiter<sup>17-19</sup> beschrieben die Herstellung und Eigenschaften von Kapillaren

mit einer inneren Erweiterung. Zur Mündung sind die Kapillaren ausgezogen, um den bekannten Abschirmeffekt zu vermeiden. Durch geeignete Wahl des Mündungsradius ist eine von der Ausflußgeschwindigkeit des Quecksilbers unabhängige Variation der Tropfzeit möglich.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### Apparate und Chemikalien

Alle Messungen wurden mit dem Gleich- und Wechselstropmpolarographen GWP 673 (AdW der DDR, Zentrum für wissenschaftlichen Gerätebau, Berlin-Adlershof) ausgeführt. Die Rührung der Lösung erfolgte während der Vorelektrolyse mit einem Glasrührer. Dazu diente ein mit einem RC-Generator angesteuerter Synchronmotor. Die Zelle wurde thermostatiert. Bei der Entlüftung der Zelle kam Stickstoff zur Anwendung, der durch eine alkalische Pyrogallolösung und *aqua dest.* geleitet wurde. Das Dreielektrodensystem bestand aus einem Platinblech als Gegenelektrode, der PSDME als Arbeitselektrode und einer s.c.e. als Bezugslektrode. Als Stromschlüssel diente ein mit Kaliumchloridlösung gefülltes Glasrohr, dessen Ende zu einer Kapillare auslief und mit KCl-Agar-Agar-Gel gefüllt war.

### Durchführung der Messungen

Nach Füllung der Zelle mit einem bestimmten Volumen (für die Reproduzierbarkeit der Strömungsverhältnisse) and Entlüftung wurde das Potential für die Vorelektrolyse an die PSDME angelegt. Wird nun der alte Tropfen abgeschlagen, liegt von Beginn des Tropfenlebens an das gewünschte Potential an. Nach der Elektrolysezeit und einer kurzen Ruhephase wurde das anodische Inversvoltammogram registriert.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### *Herstellung der PSDME*

Eine einseitig zugeschmolzene Glaskapillare mit einem Innendurchmesser von 0,02 mm wurde in der Flamme eines Bunsenbrenners aufgeblasen. Abb. 1 zeigt diesen Abschnitt der Kapillare. Es ist nun möglich, die Kapillare im Bereich von *a* bis *b* (siehe Abb. 1) abzuschneiden, um eine erweiterte Öffnung zu erhalten. Der Schnitt bei *a* bewährte sich am besten. Bei Kapillaren, die bei *b* abgetrennt wurden, drang relativ leicht Flüssigkeit ein. Der Durchmesser der Kapillarmündung sollte ca. 0,3 mm betragen. Die Kapillaren wurden immer silikonisiert. Dadurch verbesserte sich vor allem ihre Lebensdauer.

### *Hydrodynamik und anodische Peakströme bei der PSDME*

Im Gegensatz zu den Elektroden, die durch Verjüngung hergestellt werden, läßt sich bei der oben beschriebenen PSMDE die Ausflußgeschwindigkeit wie bei einer

normalen DME berechnen, sofern die Bedingung erfüllt ist, daß die Länge der Kapillare sehr groß gegenüber der Länge der Erweiterung am Ausfluß ist:

$$\dot{m} = \frac{\pi r_i^4 \rho_{\text{Hg}}}{8\eta l} \left( gh\rho_{\text{Hg}} - \frac{2\sigma}{r_{\text{Tr}}} \right) \quad (1)$$

( $\dot{m}$  momentane Ausflußgeschwindigkeit des Quecksilbers,  $r_i$  Innenradius der Glaskapillare,  $\rho_{\text{Hg}}$  Dichte des Quecksilbers,  $\eta$  dynamische Zähigkeit des Quecksilbers,  $l$  Länge der Glaskapillare,  $g$  Erdbeschleunigung,  $h$  Höhe der Quecksilbersäule,  $\sigma$  Oberflächenspannung des Quecksilbers,  $r_{\text{Tr}}$  momentaner Tropfenradius).

Da der Tropfenradius  $r_{\text{Tr}}$  eine Funktion der Zeit und der momentanen Ausflußgeschwindigkeit  $\dot{m}$  ist:

$$r_{\text{Tr}} = \left( \frac{3\dot{m}t}{4\pi\rho_{\text{Hg}}} \right)^{1/3} \quad (2)$$

( $t$  Zeit), folgt für  $\dot{m}$  eine Gleichung vierten Grades:

$$\dot{m}^4 + 3BC\dot{m}^3 + 3B^2C^2\dot{m}^2 + B^3C^3\dot{m} + B^3 = 0 \quad (3)$$

mit

$$B = \frac{1}{4} \left( \frac{4\pi^4 \rho_{\text{Hg}}^4}{3t} \right)^{1/3} \frac{\sigma r_i^4}{\eta l},$$

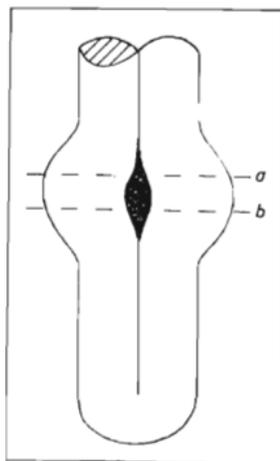


ABB. 1

Die Herstellung der pseudostationären Quecksilbertropfelektrode

$$C = -\frac{1}{2} \left( \frac{3\rho_{\text{Hg}}^2}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{gh}{\sigma}$$

Die exakte und die näherungsweise Berechnung der Ausflußgeschwindigkeit behandelte Smith<sup>20-22</sup>.

Es ist nun möglich, einen mittleren Tropfenradius  $\bar{r}_{\text{Tr}}$  nach

$$\bar{r}_{\text{Tr}} = \frac{1}{t_1} \int_0^{t_1} r \, dt, \quad \bar{r}_{\text{Tr}} = \frac{3}{4} \left( \frac{3\dot{m}t_1}{4\pi\rho_{\text{Hg}}} \right)^{1/3} \quad (4), (5)$$

zu berechnen<sup>16-25</sup>. Hier ist  $\dot{m}$  die mittlere Ausflußgeschwindigkeit. Damit wird Gleichung (1) zu:

$$\dot{m} = \frac{\pi r_i^4 \rho_{\text{Hg}}}{8\eta l} \left( gh\rho_{\text{Hg}} = \frac{2\sigma}{\bar{r}_{\text{Tr}}} \right) \quad (6)$$

Die Gültigkeit von Gleichung (6) kann für die oben beschriebene PSDME leicht überprüft werden. Bestimmt man  $\bar{r}_{\text{Tr}}$  aus experimentell ermittelten  $\dot{m}$ -Werten nach Gleichung (5) und verwendet diese  $\bar{r}_{\text{Tr}}$ -Werte in Gleichung (6) zur Bestimmung von  $\dot{m}$ , so weichen die berechneten und gemessenen mittleren Ausflußgeschwindigkeiten nur 3-5% voneinander ab. Hier sei daran erinnert, daß die Gleichungen (5) und (6) unabhängig voneinander sind. Ein möglicher Grund für diese Differenz kann darin liegen, daß durch die erweiterte Mündung nicht auf der gesamten Länge der Kapillare der gleiche Innendurchmesser vorhanden ist. Für die Tropfzeit der PSDME gilt natürlich:

$$\dot{m}t_{\text{Tr}}g = 2r_M\sigma\pi \quad (7)$$

( $t_{\text{Tr}}$  Tropfzeit,  $r_M$  Mündungsradius der Glaskapillare). Die nach Gleichung (7) zu erwartenden Tropfzeiten konnten praktisch nicht erreicht werden, da gegen Ende des Tropfenlebens kleinste Erschütterungen schon zum Tropfenabfall führen. Die Reproduzierbarkeit der Ausflußgeschwindigkeit wurde über die Messung der Tropfenmasse bestimmt. Dabei war das Potential und die Lösungszusammensetzung konstant. Aus der Meßgenauigkeit kann abgeschätzt werden, daß die Schwankungen der Tropfenmassen nach 10 Minuten Tropfenleben sehr viel kleiner als 0,3% sein müssen. Stromberg<sup>21</sup> gibt die folgende Gleichung zur Bestimmung des anodischen Peakstroms an einer HMDE an:

$$i_p = \frac{12\pi}{nF} K_A K_{E1} c_0 r_{\text{Tr}} t_{E1} \quad (8)$$

( $i_p$  anodischer Peakstrom,  $K_A$  und  $K_{E1}$  Konstanten,  $c_0$  Depolarisatorkonzentration

$r_{Tr}$  Tropfenradius,  $t_{El}$  Vorelektrolysezeit,  $n$  Anzahl der übertragenen Elektronen,  $F$  Faraday-Konstante).

Bei Verwendung einer PSDME muß nun der zeitlichen Veränderung des Tropfenradius Rechnung getragen werden. Dies geschieht mit Gleichung (5). Man erhält dann:

$$i_p = \frac{5,85\pi}{nF} K_A K_{El} \left( \frac{\dot{m}}{\rho_{Hg}} \right)^{1/3} c_0 t_{El}^{4/3}. \quad (9)$$

Man sollte also Proportionalität zwischen  $i_p$  und  $t_{El}^{4/3}$  erwarten, solange folgende Näherungen gelten: 1) Die mittlere Ausflußgeschwindigkeit  $\dot{m}$  ist zeitlich konstant. 2) Der Quecksilbertropfen hat während seiner gesamten Lebensdauer die Form einer Kugel. Auf die Gültigkeit dieser Näherungen ging Smith<sup>26</sup> ausführlich ein. So bleibt an dieser Stelle nur der Hinweis darauf, daß die mit Gleichung (9) beschriebene Zeitabhängigkeit des Peakstroms experimentell vollkommen bestätigt wird. Schon Velghe und Claeys<sup>15</sup> stellten fest, daß der Peakstrom bei der PSDME nicht proportional der Elektrolysezeit ist. Sie gaben dafür jedoch keine quantitative Erklärung.

Um den Einfluß der Kapillarparameter auf den Peakstrom zu zeigen, sei folgendes Gedankenexperiment gemacht: Würde man praktisch die gesamte Tropfzeit zur Vorelektrolyse nutzen (d. h.  $t_{El} \rightarrow t_{Tr}$ ), kann mit der Gleichung von Hagen ( $i_p \propto t^{1/4}$ ) für  $c_{Pb} = 3 \cdot 10^{-7}$  mol/l in 2M-HCl,  $E_{El} = 0,7$  V (S.C.E) vollkommen linear). und Poiseuille und den Gleichungen (7) und (8) ein Zusammenhang zwischen  $i_p$  und

TABELLE I

Nachweisgrenze von Blei und Kupfer in 2M Salzsäure mit Hilfe der anodischen Inversvoltammetrie

Element	Meßprinzip	3 $\sigma$ -Nachweisgrenze, mol/l		Lit.
		PSDME	HMDE	
Blei	dc-ASV	2 · 10 <sup>-8</sup>	2 · 10 <sup>-8</sup>	22
	derivative			
	dc-ASV	6 · 10 <sup>-9</sup>	—	—
	NP-ASV		5 · 10 <sup>-9</sup>	22
Kupfer	dc-ASV	2 · 10 <sup>-8</sup>	1 · 10 <sup>-8</sup>	23
	derivative			
	dc-ASV	1 · 10 <sup>-8</sup>	—	—

$r_i$ ,  $r_M$ ,  $h$  und  $l$  hergestellt werden:

$$i_P \sim r_i^{-4/3} r_M^{4/3} (l/h). \quad (10)$$

(Dabei bleibt der Einfluß des Rückdruckes unberücksichtigt.) Die Werte von  $r_i$ ,  $r_M$ ,  $h$  und  $l$  werden nun durch verschiedene Effekte begrenzt. So darf der ohmsche Widerstand der Kapillare nicht zu groß werden und die Elektrolysezeit nicht zu lang. Ist der Mündungsradius zu groß, kann beim Tropfenabfall leicht Lösung in die Kapillare eindringen. Experimentell bewährten sich folgende Abmessungen:  $r_i = 0,01$  mm,  $r_M = 0,15$  mm,  $l = 10-20$  cm,  $h = 15-25$  cm. Die Tropfzeit beträgt dann 20 bis 30 Minuten und die Ausflußgeschwindigkeit  $\dot{m} \approx 1$  mg min<sup>-1</sup>.

### Die Anwendung der PSDME in der Analytik

Es ist natürlich von größter Wichtigkeit zu prüfen, welche analytischen Möglichkeiten die PSDME bietet. Dabei ist nur ein Vergleich mit der HMDE sinnvoll. Tabelle I enthält einige charakteristische Daten zu diesem Vergleich.

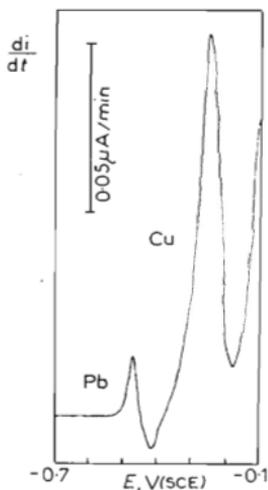


Abb. 2

Derivatives *dc*-Inversvoltammogram.  $c_{Pb} = 3 \cdot 10^{-8}$  mol/l,  $c_{Cu} = 7 \cdot 10^{-7}$  mol/l in 2M Salzsäure,  $t_{E1} = 15$  min,  $E_{E1} = -0,7$  V vs S.C.E.,  $dE/dt = 0,25$  V/min



Abb. 3

Anodisches *dc*-Inversvoltammogram.  $c_{Pb} = 1,5 \cdot 10^{-8}$  mol/l in 2M Salzsäure,  $t_{E1} = 25$  min,  $E_{E1} = -0,7$  V vs S.C.E.,  $dE/dt = 0,50$  V/min

Die relative Standardabweichung ( $n = 11$ ) der Messungen betrug bei einer Konzentration von  $8 \cdot 10^{-8}$  mol/l Pb(II) 1,1% und bei der gleichen Konzentration an Cu(II) 3,0%. Abb. 2 zeigt ein derivatives dc-Inversvoltammogramm von Blei und Kupfer in Salzsäure. In Abb. 3 ist ein normales dc-Inversvoltammogramm dargestellt.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die PSDME mit der HMDE gleichwertig ist, bezüglich der erreichbaren Nachweisgrenzen. Hinsichtlich der Präzision ist sie ihr sogar überlegen. Ihre Herstellung und Wartung ist sehr einfach.

#### LITERATUR

1. Lindquist J.: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 52, 37 (1974).
2. Alder J. F., Fleet B., Kane P. O.: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 30, 427 (1971).
3. Matson W. R., Roe D. K., Carritt D. E.: Anal. Chem. 37, 1594 (1965).
4. Dunsch L., Naumann R.: Z. Chem. 14, 31 (1974).
5. Neeb R.: *Inverse Polarographie und Voltammetric. Neuere Verfahren der Spurenanalyse.* Verlag Chemie, Weinheim 1969, Akademie-Verlag, Berlin 1969.
6. Vydra F., Štulík K., Juláková E.: *Inverstonnaia Voltamperometriia.* Izd. Mir, Moskau 1980.
7. Brainina Kh. Z.: Talanta 18, 513 (1971).
8. Bond A. M.: *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, S. 439. Marcel Dekker Inc., New York and Basel 1980.
9. Peterson W. M.: American Lab. 11, 69 (Dec. 1979) bzw.: EG & G PaRC Application Note T-2.
10. Novotný L.: Czech 202 316 (1978).
11. Bartels K., Schroeter H.: Ger. 157 364 (1971).
12. Bartels K., Quade A.: Ger. 155 558 (1980).
13. Bond A. M.: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 118, 381 (1981).
14. Neeb R.: Fresenius Z. Anal. Chem. 186, 53 (1962).
15. Velghe N., Claeys A.: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 35, 229 (1972).
16. Smith G. S.: Nature (London) 163, 290 (1949).
17. Novotný L., Kůta J., Smoler I.: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 88, 161 (1978).
18. Novotný L.: J. Heyrovský Mem. Congress, Prague 1980, Proc. I, 34; Proc. II, 128—120.
19. Novotný L., Smoler I., Kůta J.: Czech. 185 982 (1976) und Czech 185 983 (1976).
20. Malus Z.: *Teoretyczne podstawy elektroanalizy chemicznej.* PWN, Warszawa 1977.
21. Stromberg A. G.: Izv. Akad. Nauk SSSR 1962, 76.
22. Ref. <sup>8</sup> S. 462 (bzw. Bond A. M.: Anal. Chim. Acta 73, 163 (1975).
23. Ref. <sup>6</sup> S. 220 ff.
24. Randles J. E. B.: Trans. Faraday Soc. 44, 327 (1948).
25. Ševčík A.: Diese Zeitschrift 13, 349 (1948).
26. Smith G. S.: Trans. Faraday Soc. 47, 63 (1951).
27. Smoler I.: Diese Zeitschrift 31, 703 (1966).