

Polarographie (POL)

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Polarographie, einer Voltametrischen Methode, wurden die Konzentrationen von Kupfer und Zink in Leitungswasser und von Vitamin C (Ascorbinsäure) in Pfirsichnektar bestimmt.

Resultate

Konzentration von Kupfer in Zürcher Leitungswasser:

274 +/- 13 µg/l

Konzentrationen von Zink in Zürcher Leitungswasser:

4021 +/- 326 µg/l

Konzentration von Vitamin C in Michel Pfirsichnektar, Methode der Kalibrierungsgerade:

488 +/- 0 mg/l

Konzentration von Vitamin C in Michel Pfirsichnektar, Methode der Standardaddition:

439 +/- 1 mg/l

Zürich, den 05.06.2003

Albrecht Aegerter, Hans Christian Lehmann
Analytisch-Chemisches Praktikum I, Sommersemester 2003.

Assistent: Tamás Vigassy

1. Einführung

Mit Hilfe der Polarographie lassen sich Proben nach einer elektrochemischen Methode analysieren. Die sogenannten Voltagramme messen Strom-Spannungs-Kurven. Das heißt, daß bei einer Messung zwischen den Elektroden eine zeitlich veränderliche Spannung auftritt. Im Experiment wurde eine tropfende Quecksilber Elektrode eingesetzt. In unserem Experiment wurde der Kupfer und Zink-Gehalt im Trinkwasser, sowie der Vitamin C-Gehalt in Orangensaft gemessen.

Die Polarographie ist eine elektrochemische Methode zur Ermittlung von Ionenkonzentrationen in Lösung. Theoretisch hat eine Elektrode, im Gleichgewichtszustand mit der umgebenden Lösung, gemäß der Nernstschen Gleichung ein bestimmtes Potential.

Die Gleichspannung nimmt beim Polarographieexperiment je nachdem mit der Zeit zu oder ab, der an die Messzelle gelegt wurde. Effektiv wird der sich einstellende Diffusionsgrenzstrom gemessen. Aussagen können sowohl über die Quantität als auch über die Qualität des Analyten gemacht werden und zwar mit der Strom-Spannungskurve.

Bei zunehmender Spannung nimmt der gemessene Strom erst dann augenfällig an, wenn das Redoxpotential des leichtesten zu oxidierenden Analyten in Lösung erreicht worden ist.

Durch Veränderung, entweder Erhöhung oder Erniedrigung, des elektrischen Potentials an der Arbeitselektrode, wird das Verhältnis zwischen der oxidierten und reduzierten Arten an der Elektrodenoberfläche verändert. Daraus resultiert ein Konzentrationsgefälle.

Die Helmholtzschicht

Hier geht man davon aus, daß der Austritt von Ionen (bzw. die umgekehrte Reaktion) grundsätzlich ein gehemmter Prozeß ist, der einer Aktivierungsenergie bedarf. Diese besteht zum einen aus einer chemischen freien Aktivierungsenthalpie. Zum anderen ist, nach dem Modell von Helmholtz, die Elektrode von einer Schicht hydratisierter Ionen bedeckt, was zu einem Bereich mit einem Gradienten des elektrischen Potentials führt.

Die Nernstschicht

Vor Beginn der Analyse liegt in der gesamten Lösung eine Konzentration c_0 vor. Legt man nun eine Spannung an, bei der die zu analysierenden Ionen reduziert werden, so registriert man einen Stromfluß und die Konzentration an der Elektrode sinkt. Die daraus resultierende Verarmungszone mit einem Konzentrationsgradienten nennt man Nernstschicht. Der Stromfluß kann allerdings mit zunehmender Spannung nicht grenzenlos ansteigen, da letztlich ein Zustand erreicht wird, bei dem jedes die Elektrode erreichende Ion augenblicklich reduziert wird. Der somit erreichte Grenzstrom wird durch die Diffusionseigenschaften der Ionen, eine charakteristische Eigenschaft, und natürlich durch ihre Konzentration in der Lösung bestimmt.

Für die Analyse benutzt man eine Quecksilbertropfelektrode, da sie durch die ständige Erneuerung der Elektrodenoberfläche immer eine nicht-kontaminierte Oberfläche bietet. Dies hat allerdings Auswirkungen auf die Messung. Im Laufe eines Tropfenlebens verändert sich der Stromfluss. Mit wachsendem Tropfen vergrößert sich die Oberfläche und somit auch der Stromfluss während er durch eine wachsende Nernstschicht wiederum gebremst wird. Um ein vernünftiges Ergebnis zu erhalten wird nur am Ende eines Tropfenlebens kurz gemessen, dieque dann abgeschlagen und auf den nächsten Tropfen gewartet. Das Ergebnis einer solchen Messung wird durch die Ilkovic-Gleichung beschrieben, die alles berücksichtigt, was bisher gesagt wurde

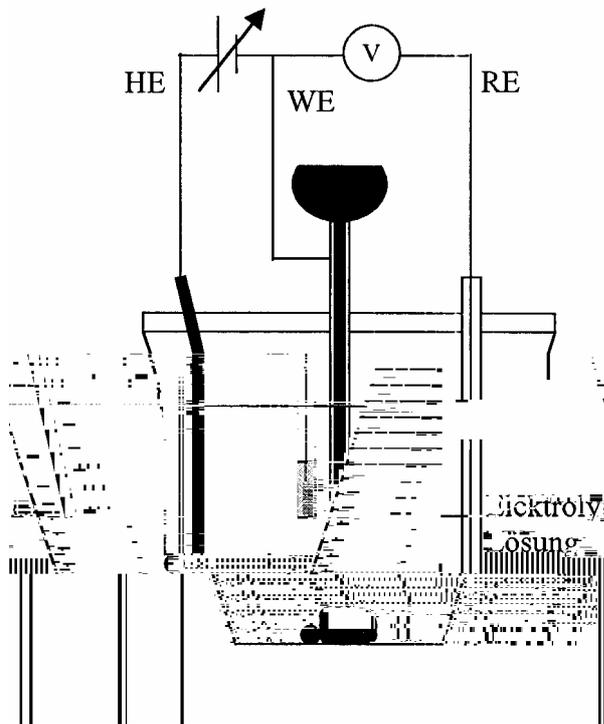
Bei der Inversionspolarographie arbeitet man mit einem Quecksilbertropfen in dem die Ionen zunächst mit einer ausreichenden Spannung angereichert werden. Senkt man dann die Spannung gehen die Ionen wieder zurück in Lösung und man registriert einen Stromfluß. Dieser Stromfluß äußert sich in Form eines Peaks, welcher, ungeachtet verschiedener Kriterien, proportional zur Konzentration in der Lösung ist.

2. Experimentelles

2.1 Messgeräte

Für die Messung wurde eine polarographische Messzelle verwendet. Sie besteht aus drei Elektroden: Für die eigentliche Messung wird die Messelektrode, eine tropfende Quecksilber (in der Zeichnung schwarz) Elektrode (WE), und die Referenzelektrode (RE), Silber/Silberchlorid (Kahlomehl), verwendet. Die Quecksilberelektrode besitzt eine hohe Überspannung mit Wasserstoff, was einen großen Messbereich ermöglicht. Die Kahlomehlelektrode besitzt ein genau bekanntes Potential. Um die Messgenauigkeit zu erhöhen wird der Strom über eine Hilfselektrode (HE) geleitet.

Aufbau der Messzelle:



Die gemessenen Daten werden von einem Computer aufgezeichnet und mit einem Mathematicaprogramm ausgewertet

2.2 Messungen

Die beiden Metalle wurden mit der Methode der Standardaddition, das Vitamin C sowohl mit der Methode der Standardaddition, als auch mit der Methode der Kalibrierungskurve bestimmt. Bei den Messungen wurden die Testlösungen in eine Acetatpufferlösung gegeben, um den pH-Wert konstant zu halten, und um einen im Überschuß vorliegenden Leitelektrolyten zu haben.

Es wurden für Vitamin C, aus Ascorbinsäure und bidestilliertem Wasser folgende Lösungen hergestellt:

Tabelle

	Einwaagen [g]
Ascorbinsäure	0.2001
Oxalsäure	0.1003
Bidest. Wasser	101.15

Anschließend wurden durch Verdünnen der Standardlösung folgende Konzentrationen hergestellt: 50, 100, 200, 300, 400, 500mg/l

Für die Metalle wurden folgende Lösungen aus den bereitgestellten Kupfer- und Zinkstandards hergestellt:

Tabelle

Standard	Einwaage Standard [g]	Einwaage bidest. Wasser [g]
Zn 1ml/10ml	1.00	10.01
Cu 0.05ml/10ml	0.05	10.02

3. Resultate und Auswertung

Alle Auswertungen und Polarogramme sind auf Blätter im Anhang angeführt, die das Computerprogramm automatisch herausgab und anschließend druckte. Wie aus der Streuung leicht ersichtlich, gab es bei den Messungen immer wieder einen Ausreißer, der das Resultat negativ beeinflusste.

3.1 Kupfer und Zink

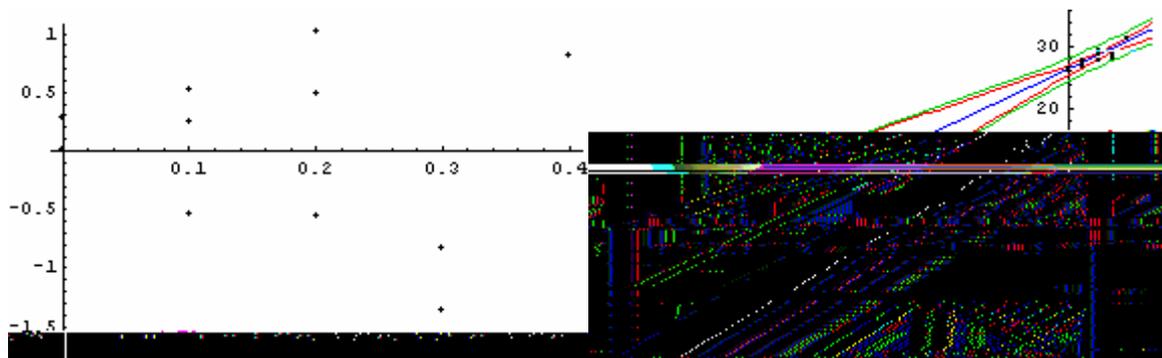
Mit der Methode der Standardaddition wurden sowohl Kupfer als auch Zink in Zürcher Leitungswasser bestimmt.

3.2.1 Kupfer im Trinkwasser

Erhaltene Werte für Cu: 273.974 ug/l

Geschätzte Konzentration der Lösung:	0.290191 ± 0.0886612
Mittelwert:	0.290191
Standardabweichung:	0.0410399
Freiheitsgrade:	13
Vertrauensintervall:	95%

Messpunkte und Regressionsgeraden von Kupfer:



3.2.1 Zink im Trinkwasser

Erhaltene Werte für Zn: 4020.847 ug/l

Geschätzte Konzentration der Lösung: 4.13489 ± 0.899465

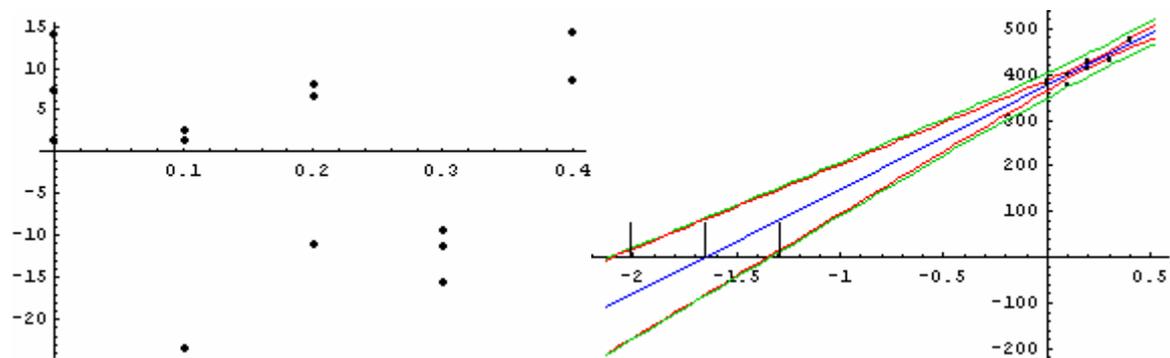
Mittelwert: 4.13489

Standardabweichung: 0.416348

Freiheitsgrade: 13

Vertrauensintervall: 95%

Messpunkte und Regressionsgeraden von Zink:



3.2 Vitamin C

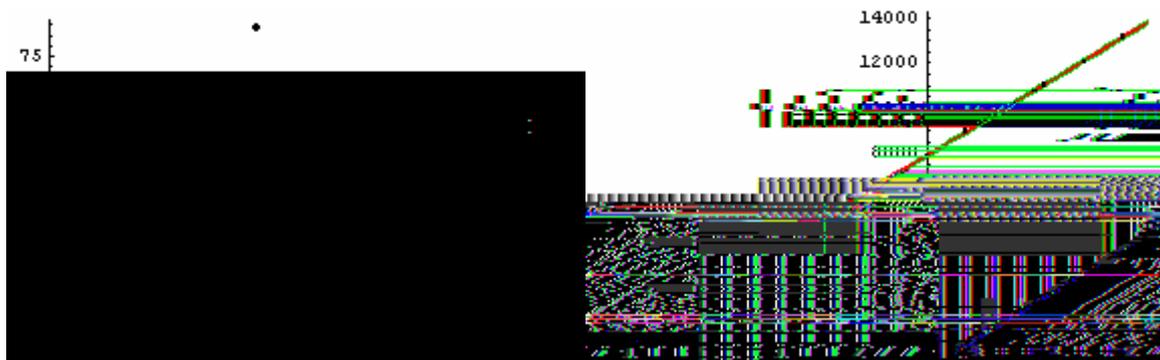
Zuerst wurde mit einer Standardlösung das Gerät kalibriert. Die dazu gehörigen Messpunkte und Graphen finden Sie im Anhang.

3.2.1 Bestimmung von Vitamin C, Methode der Kalibrierungsgerade

Wegen der unterschiedlichen Streuung der Messpunkte wurde eine Regressionsgerade erhalten die sehr nahe an den anderen Geraden liegt.

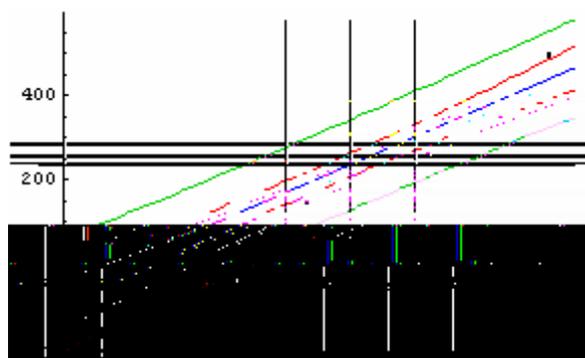
Erhaltenes Schlusskonzentration: 0.488 g/l

Die Messpunkte und Regressionsgeraden:



3.2.2 Bestimmung von Vitamin C, Methode der Standardaddition

Erhaltenen Wert: 439,881 +/- 1,349 mg/l



4. Diskussion

Der Versuch verlief im Großen und Ganzen unproblematisch.

Beim Wechseln der Lösungen mußte darauf geachtet werden, daß das am Boden der Messzelle vorhandene Quecksilber vollständig entfernt wird.

Die erhaltenen Konzentration für Kupfer im Trilkwasser liegt weit unter dem Grenzwert von 2 mg/l: Demgegenüber liegt der Wert für Zink über dem zulässigen Grenzwert von 3 mg/l.

Die Konzentration von Vitamin C konnte nicht eingeordnet werden, da auf der Flasche keinerlei Vergleichsangaben vorhanden sind.

5. Literatur

[1] Jolanda Sutter, *Versuchsanleitung zur Polarographie*, Zürich, 1996.

6. Anhang

Dem Bericht sind die statistischen Tabellen und Graphiken beigelegt.