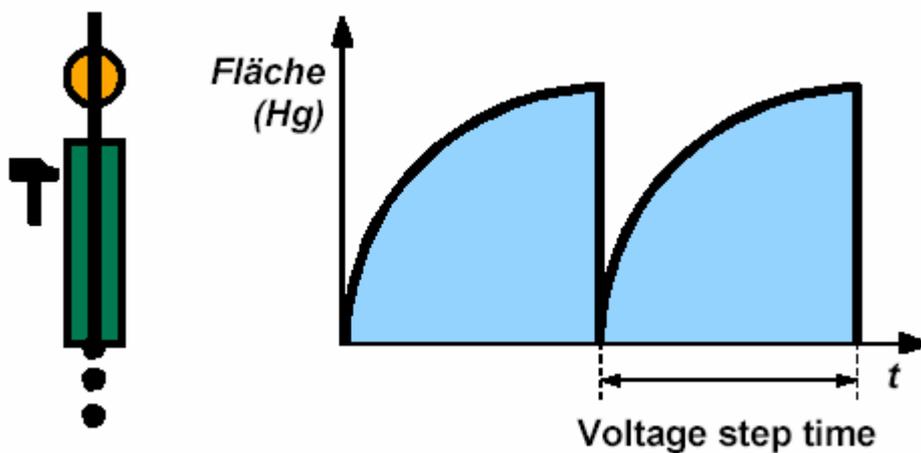


ELEKTRODENTROPFEN

1. DME

DME ist eine Betriebsart der Multi-Mode-Elektrode und steht für Dropping Mercury Electrode (Tropfende Quecksilberelektrode). Die DME ist die klassische Quecksilber-elektrode, bei der das Quecksilber frei aus der Glaskapillare ausfließt, bis der Hg-Tropfen nach der im Messmodus einstellbaren Zeit Voltage Step Time durch den Klopfmechanismus abgeschlagen wird.



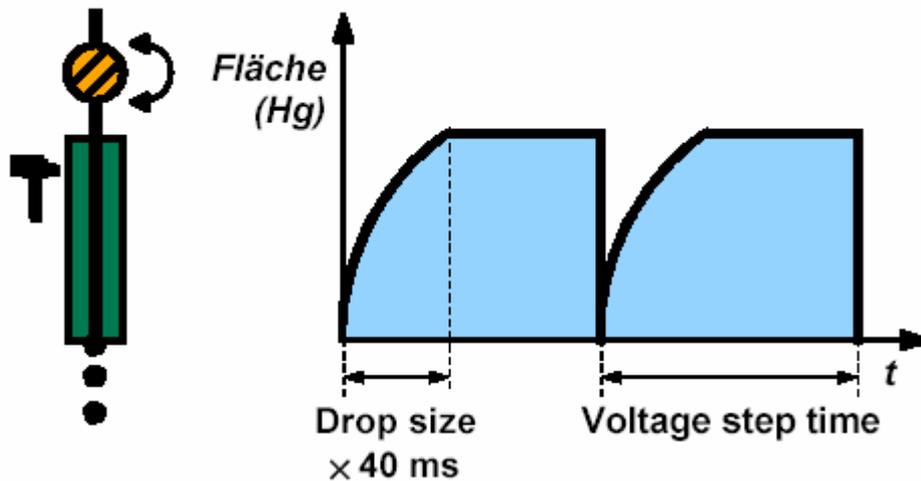
Hinweise:

Ein Vorteil der DME gegenüber der SMDE liegt darin, dass die Kapillare mechanisch weniger stark beansprucht wird.

Ein Nachteil der DME gegenüber SMDE und HMDE ist der höhere Quecksilberverbrauch und die geringere Empfindlichkeit, da sich die Elektrodenoberfläche auch während der Messphase stetig verändert.

2. SMDE

SMDE ist eine Betriebsart der Multi-Mode-Elektrode und steht für Static Mercury Drop Electrode (Statische Quecksilbertropfenelektrode). Die SMDE vereinigt die Eigenschaften der DME und HMDE: wie bei der DME wird der Tropfen ständig erneuert, während der Messung ist die Tropfenoberfläche aber konstant wie bei der HMDE. Jeder Quecksilbertropfen wird nach der im Messmodus eingestellten Zeit Voltage step time durch den Abschlagmechanismus abgeschlagen.



Drop size [1...9 ; 4]

Grösse des Quecksilbertropfens (Oberfläche $0.15 \text{ mm}^2 \dots 0.60 \text{ mm}^2$).

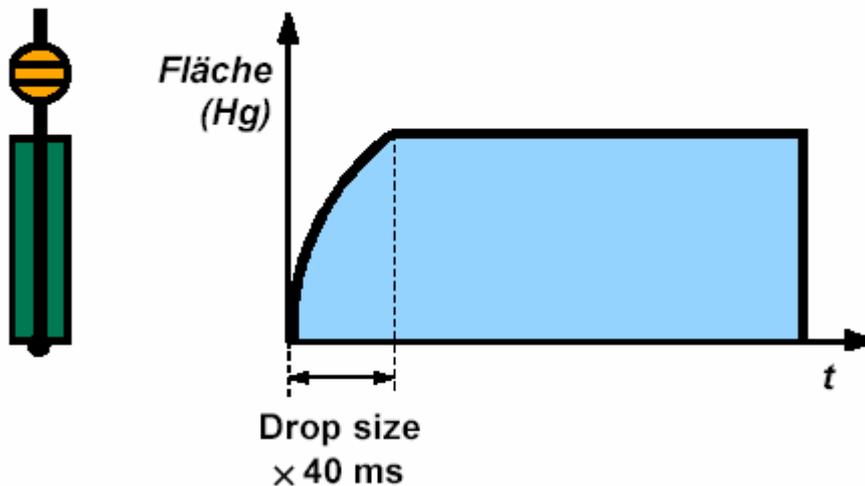
Hinweise:

Gegenüber der DME besitzt die SMDE den Vorteil der grösseren Empfindlichkeit, da die Elektrodenoberfläche und damit die Grundlinie auch während der Messphase konstant bleibt, zudem wird weniger Quecksilber verbraucht. Dagegen ist die Kapillare einer grösseren mechanischen Beanspruchung ausgesetzt als bei der DME.

Gegenüber der HMDE besitzt die SMDE den Nachteil des grösseren Quecksilberverbrauchs, zudem wird die MME mechanisch stärker beansprucht.

3. HMDE

HMDE ist eine Betriebsart der Multi-Mode-Elektrode und steht für Hanging Mercury Drop Electrode (Hängende Quecksilbertropfenelektrode). Vier Quecksilbertropfen von definierter Grösse werden nacheinander an der MME gebildet. Der letzte Tropfen bleibt hängen und bildet so die hängende Quecksilbertropfenelektrode, an der ein Sweep durchgeführt wird, im allgemeinen nach vorangehender Anreicherung (Stripping-Technik).



Drop size [1...9 ; 4]

Grösse des Quecksilbertropfens (Oberfläche 0.15 mm²...0.60 mm²).

Hinweise:

Die HMDE wird vor allem für die sehr empfindliche Inverse Voltammetrie (Stripping Voltammetry) eingesetzt, bei der die zu bestimmenden Spezies zuerst elektrochemisch angereichert und erst anschliessend gemessen werden.

MESSMODI

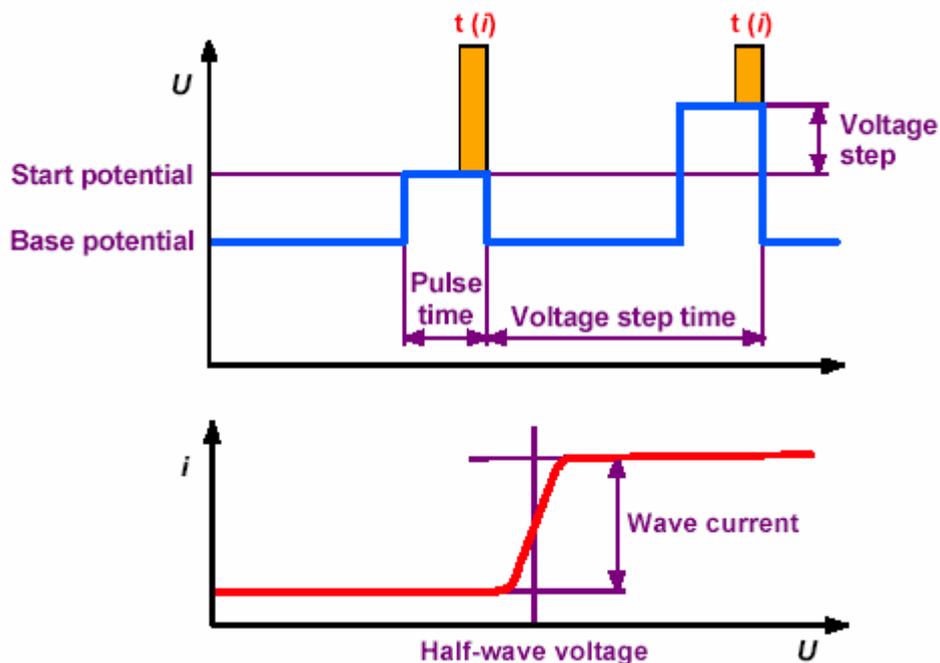
Die Darstellungen $U-t$ zeigen immer die Spannungsverhältnisse an die bei 2 aufeinanderfolgenden Hg-Tropfen angelegt werden. Jeder Tropfen entspricht bei DME und SMDE einem Messpunkt!

1. Normal-Puls-Voltammetrie

NP oder Normal-Puls-Voltammetrie ist die klassische, pulsvoltammetrische Messmethode mit direkter Strommessung. Sie eignet sich ebenso gut für irreversible wie für reversible Systeme und bietet eine höhere Empfindlichkeit als die DC-Voltammetrie.

Beschreibung:

Bei der NP-Voltammetrie werden einer konstanten Gleichspannung rechteckförmige Pulse mit zunehmender Amplitude überlagert. Der Strom i wird als Funktion der Spannung U am Ende des Pulses gemessen. Aus Strommessungen erhält man normalerweise stufenförmige Kurven, die mit Hilfe der Tangentenmethode ausgewertet werden können.



Hinweise:

Für die Festlegung von Voltage step time gelten die folgenden Bedingungen:

Voltage step time > Pulse time + 10 ms (HMDE/RDE)

Voltage step time > Pulse time + 220 ms (DME)

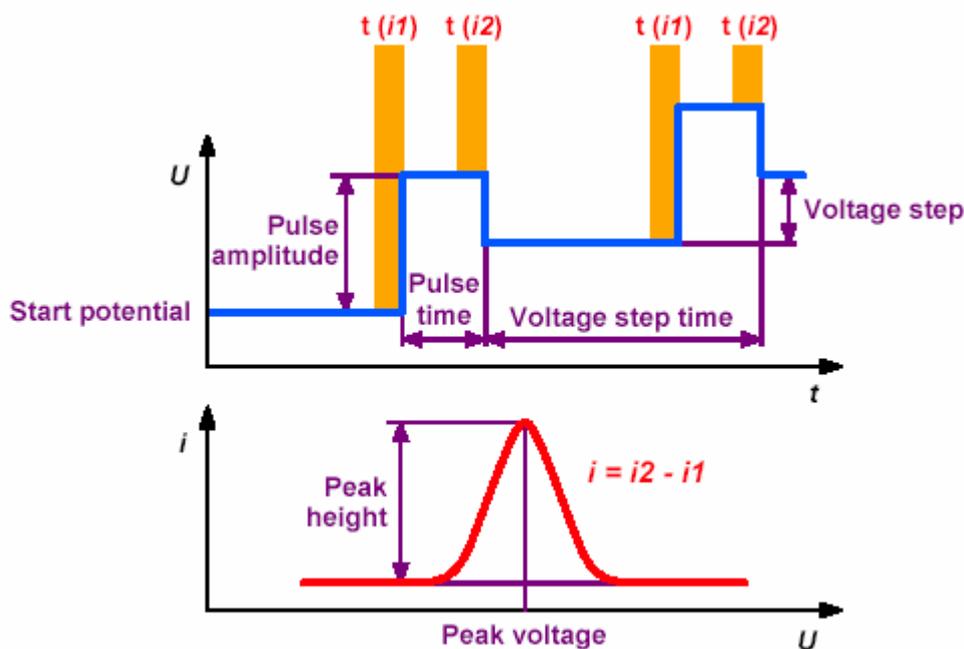
Voltage step time > Pulse time + Drop size \cdot 40 ms + 220 ms (SMDE)

2. Differential-Puls-Voltammetrie

DP oder Differential-Puls-Voltammetrie ist die umfassendste und am häufigsten angewendete voltammetrische Bestimmungsmethode. Sie ist für reversible wie irreversible Systeme gleich gut geeignet und bietet eine hohe Empfindlichkeit.

Beschreibung:

Bei der DP-Voltammetrie werden einer schrittweise anwachsenden Gleichspannungsrampe Rechteckpulse mit kleiner, konstanter Amplitude überlagert. Die Messungen des Stroms i als Funktion der Spannung U erfolgen dabei unmittelbar vor dem Puls und am Ende des Pulses. Aus den Differenzen der beiden Strommessungen erhält man peakförmige Kurven, die mit Hilfe der Basislinien vom Typ linear, polynomial, horizontal oder exponential ausgewertet werden können.



Hinweise:

Für die Festlegung von Voltage step time gelten die folgenden Bedingungen:

Voltage step time > Pulse time + 10 ms (HMDE/RDE)

Voltage step time > Pulse time + 220 ms (DME)

Voltage step time > Pulse time + Drop size \cdot 40 ms + 220 ms (SMDE)

Die Messzeit $t(i)$ ist wie folgt definiert:

Pulse time \geq 40 ms \textcircled{R} $t(i) = 20/16.67$ ms (50/60 Hz)

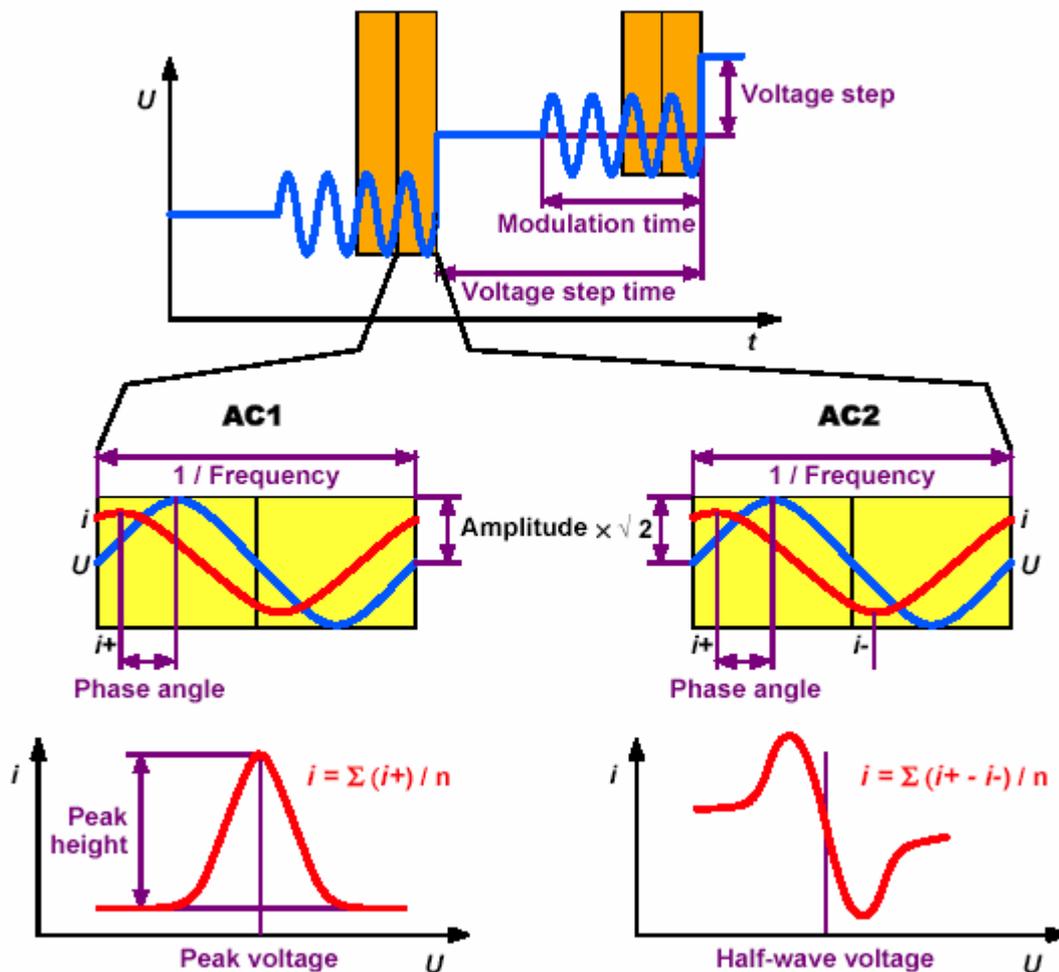
Pulse time < 40 ms \textcircled{R} $t(i) = 0.5 \cdot$ Pulse time

3. Wechselstrompolarographie

AC oder Wechselstromvoltammetrie eignet sich vor allem für Bestimmungen, die auf reversiblen Redoxreaktionen beruhen. Gegenüber irreversiblen Reaktionen ist sie weitgehend unempfindlich.

Beschreibung:

Bei der AC-Voltammetrie wird einer schrittweise anwachsenden Gleichspannungsrampe eine digital erzeugte, sinusförmige Wechselspannung mit kleiner, konstanter Amplitude und niedriger Frequenz überlagert. Gemessen wird die 1. oder 2. Harmonische Welle der durch die Wechselspannung verursachten Wechselstromkomponente i als Funktion der Spannung U . Dabei erhält man peakförmige (AC1) oder sinusförmige (AC2) Kurven, welche mit Hilfe der Basislinien vom Typ linear, polynomial, horizontal oder exponential ausgewertet werden können.



Hinweise:

Für die Festlegung von Voltage step time gelten die folgenden Bedingungen:

Modulation time $> 2 / \text{Frequency}$

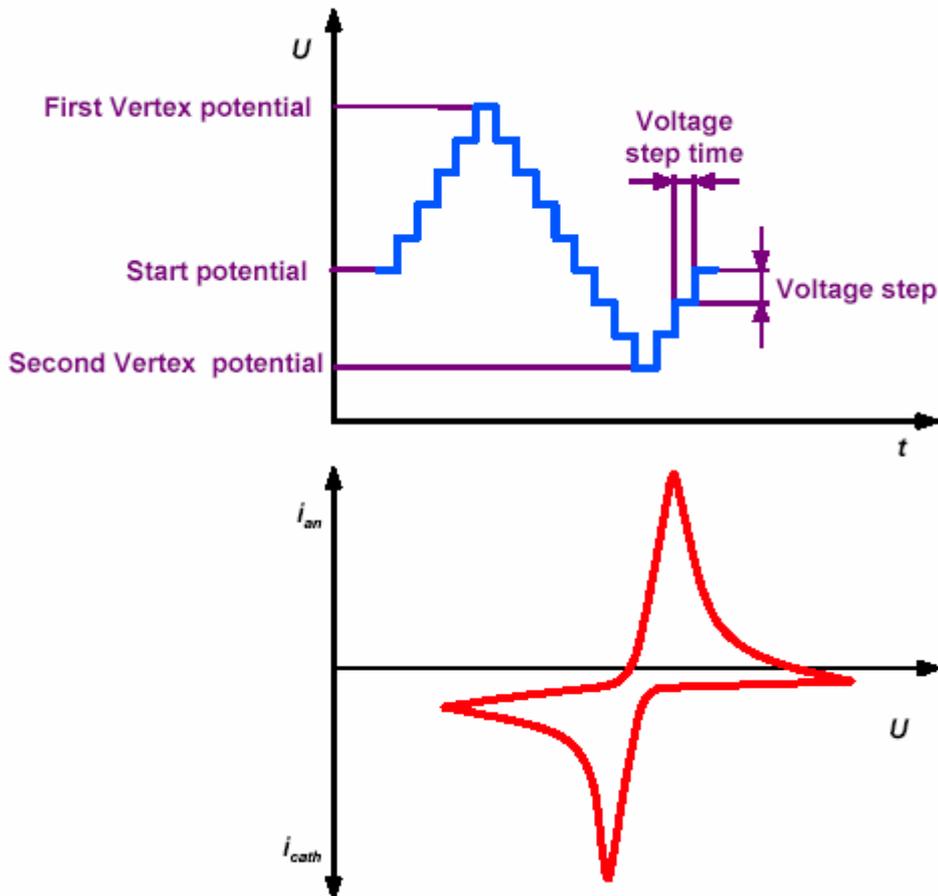
Modulation time $< \text{voltage step time} - 0.45 \text{ s}$

Die Messzeit $t(i)$ ist wie folgt definiert:

$t(i) = \text{Modulation time} / 2$

4. Cyclovoltammetrie

Bei der CVS-Cyclic Voltammetric Stripping wird das Potential einer RDE (z.B. Pt) in einem Galvanikbad mit einer konstanten Geschwindigkeit zwischen zwei Potentialen hin und her laufen gelassen. Der Strom i wird als Funktion der Spannung U gemessen. Die letzten aufgezeichneten Kurven werden gespeichert und können mit Hilfe der Basislinien vom Typ linear, polynomial, horizontal oder exponential ausgewertet werden.



Hinweise:

Für die Festlegung von Voltage step time und Sweep rate gilt die folgende Bedingung:
 $\text{Voltage step time} = \text{Voltage step} / \text{Sweep rate} > 270 \text{ ms}$

5. Inversvoltammetrie

Die Probe wird an der Quecksilberoberfläche angereichert und im darauffolgenden Spannungssweep umgesetzt (Gleichstrompolarographie).