



PROTOKOLL ANALYTIK

Versuch 2.2

Nachweis und Bestimmung von Blei in Trinkwasser
(Polarographie)

Gruppe 2.4 (BCUC4)

Teilnehmer:

Willy Messerschmidt
Roman-Luca Zank

Datum der Versuchsdurchführung: 18.05.2020

Abgabedatum: 01.06.2020

Merseburg den 31. Mai 2020

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theorie	3
2.1	Voltammetrie	3
2.2	Die Elektrochemische Spannungsreihe	3
2.3	Analyse der Polarogramme	4
3	Geräte und Chemikalien	6
4	Durchführung	6
4.1	Versuchsteil 1: Aufnahme und Glättung des Polarogramms	6
4.2	Versuchsteil 2: Identifikation und Quantifizierung des Analyten Blei der Wasserprobe	7
5	Ergebnisse und Berechnungen	8
5.1	Versuchsteil 1: Aufnahme und Glättung des Polarogramms	8
5.2	Versuchsteil 2: Identifikation und Quantifizierung des Analyten Blei der Wasserprobe	9
6	Diskussion	16
7	Fehlerbetrachtung	18
	Anhang	19
	Literaturverzeichnis	23

Praktikum:

- ☐ BAC/2.Sem.: "Analytik"
- ☒ BCUC/4.Sem.: "Analytik"
- ☐ BCUU/4.Sem.: "Analytik"
- ☐ BWIWU/4.Sem.: "Analytik"

- ☐ Protokoll genehmigt
- ☐ Protokoll korrigieren
- ☐ Rücksprache erbeten
- ☐ Protokoll registriert

PROTOKOLL

Versuch: 2.2	Elektroanalytische Methoden / Voltammetrie / Polarographie Nachweis und Bestimmung von Blei (Pb) in Trinkwasser
------------------------	--

Qualitativer Teil: Nachweis von Blei

Quantitativer Teil: Bestimmung des Bleigehalts

Testproben:

- A 1: Analysenprobe
- (A 2: evtl. häusliches Trinkwasser von:)

Probenvorbereitung:

- Zugabe von Pufferlösung, Salpetersäure, ...: nach Versuchsanleitung

Grundelektrolyt: Acetatpuffer, pH = 4,64, c = 1 mmol/l

- Chromatogramme vorlegen

Einstellung am Polarographen:

- Elektrode: DME - Dropping Mercury Electrode
- Referenzelektrode: Silber/Silberchlorid-Elektrode
- Potentialbereich: 0,1 V bis -1,1 V
- Potentialbereich zur Bleibestimmung: -0,18 mV bis -0,38 mV

Ergebnis der Analyse: 6,591 mg l⁻¹
..... 6591 ppb

1 Einleitung

Als Teil der Voltammetrie bezeichnet die Polarographie ein Analyseverfahren, bei dem eine tropfende Quecksilberelektrode als polarisierbare Elektrode genutzt wird (siehe Abb. 1). Die im Praktikum aufgenommenen Daten beinhalten die Stromstärke I als Messgröße über die angelegte Gleichspannung U als variierende Größe. Das Verfahren beruht dabei auf der elektrolytischen Abscheidung, in diesem Fall Reduktion, von Stoffen aus der Probenlösung.[1]

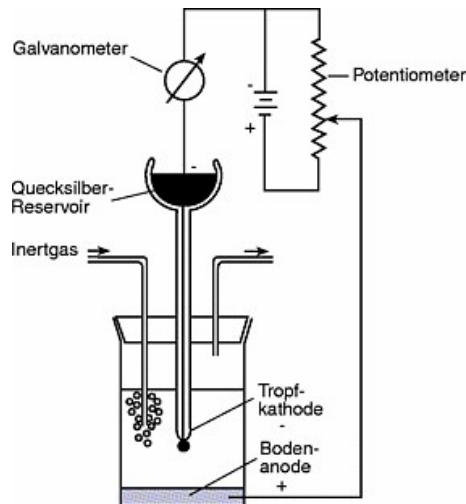


Abb. 1: Schematische Darstellung eines Polarographen [1]

Im Versuch wurde mittels des Analyseverfahrens der Polarographie, der Bleigehalt in einer unbekannten Wasserprobe bestimmt.

2 Theorie

2.1 Voltammetrie

Voltammetrie ist eine Sammelbezeichnung für einige elektrochemische Analysemethoden, bei denen die Spannung (das Potential) und der fließende Strom zwischen mindestens zwei Elektroden betrachtet werden, um daraus Aussagen zur Zusammensetzung einer Probe abzuleiten.

Die *Voltammetrie* ist nicht mit der *Polarographie* zu verwechseln. Bei letzterer wird lediglich die Spannung gemessen.

2.2 Die Elektrochemische Spannungsreihe

Die Elektrochemische Spannungsreihe ordnet Metalle nach ihrem elektrochemischen Potential. Als Bezug dient dabei stets die Standardwasserstoffelektrode. In Verbindung letzterer Halbzelle mit einem Metall, in seiner einmolaren Metallsalzlösung bei Standardbedingungen, kann das Standardpotential des Metalls als

anliegende Spannung zwischen den Elektroden gemessen werden. Das Vorzeichen der Standardpotentiale sagt aus, in welche die Richtung Elektronen strömen. Es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen dem Standardelektrodenpotential eines Metalls und dessen Bestreben reduziert zu werden. Je größer das Elektrodenpotential ist, umso edler ist auch das Metall und umso eher wird es reduziert. Verwendung findet dieser Umstand zum Beispiel in der Berechnung galvanischer Elemente. Im folgenden kann anhand der Standardelektrodenpotentiale gelöster Metallionen deren Positionierung in einem Polarogramm abgeleitet werden.[2]

2.3 Analyse der Polarogramme

Grundlage für die Analyse der enthaltenen Metall-Ionen ist die aufgenommene Strom-Spannungs-Kurve des Polarographen. Aufgrund der spezifischen Halbstufenpotentiale von Metall-Ionen ändert sich bei unterschiedlichen Arbeitspotentialen die gemessene Stromstärke. Dieser Strom an der Arbeitselektrode tritt als Folge der Reduktionsreaktion der Metall-Ionen auf und ist direkt proportional zur Konzentration des umgesetzten Stoffes. Der Strom im Zusammenhang mit diesem Massentransport der Ionen wird als FARADAYScher Strom bezeichnet. Um eine ausreichende Leitfähigkeit und somit einen entsprechenden Ladungstransport in der Lösung garantieren zu können, werden den untersuchten Proben oft Grundelektrolyten in Form von Salzen, Säuren oder Basen zugegeben. Aufgrund der spezifischen Halbstufenpotentiale lassen sich qualitative Ergebnisse dieses Verfahrens auswerten. Betrachtet man jedoch auch den Zusammenhang des Stromflusses bei einem bestimmten Arbeitspotential mit der Konzentration des umgesetzten Stoffes, so lassen sich ebenfalls quantitative Bewertungen äußern. Für diese Betrachtung ist jedoch eine Form der Kalibrierung notwendig, um die gemessenen Signale quantitativ auswerten zu können. Dies ist zum einen über einen externen oder internen Standard möglich, jedoch wurde sich aufgrund der geringen zu bestimmenden Konzentrationen in diesem Versuch für die Aufstockmethode, auch Standardadditionsmethode genannt, entschieden. Möchte man einen internen oder externen Standard nutzen so sind in diesem Fall ebenfalls Kalibrierkurven mit linearem Zusammenhang mittels bekannter Referenz aufzustellen. Bei dieser Methode wird in diesem Versuch nach der polarographischen Analyse der unbehandelten Probe, eine definierte Menge eines bekannten Standards zugegeben. Dieser Standard enthält dabei den zu bestimmenden Stoff in einer exakt bekannten Konzentration. Aus den gemessenen Datenpunkten lässt sich nun eine Geradengleichung bestimmen (siehe Abb. 2 und Gl. 1).

$$Y = \frac{\Delta y}{\Delta x} \cdot X + yA \quad (1)$$

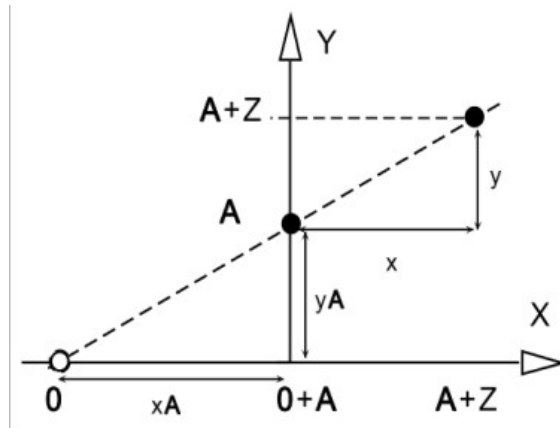


Abb. 2: Darstellung der Standardadditionsmethode []

Aus der ermittelten Geradengleichung, lässt sich nun, aufgrund der geometrischen Beziehung der Strahlensätze, die Konzentration der Probe über den Wert xA in Abb. 2 bestimmen. Eine Herleitung dazu ist unter Gl. 2 und Gl. 3 zu finden. Die Bedeutungen der Variablen sind nachfolgend in der Tabelle 1 aufgeführt.

$$Y = \frac{y}{x} \cdot X + yA$$

$$X = \frac{Y - yA}{\frac{y}{x}} \quad (2)$$

Für $Y = 0$ heißt das:

$$X = xA = \frac{0 - yA}{\frac{y}{x}} = \frac{-yA}{\frac{y}{x}}$$

$$xA = -c$$

$$c = \frac{yA}{\frac{y}{x}} \quad (3)$$

Tab. 1: Variablen und ihre Bedeutung

Variable	Bedeutung
A	Analyt
Z	Zugabe
Y	Signalwert
yA	Signalwert der Testlösung - nur Analyt
Δy	Signaländerung nach Zugabe der Standardlösung
X	Analytwert
xA	Analytkonzentration in der Testlösung
Δx	Konzentrationsänderung durch Standard-Zugabe

3 Geräte und Chemikalien

Geräte:

- VA Computrace System 757 (FA. METROHM, SCHWEIZ)
- Druckbehälter mit Stickstoff
- Eppendorfpipetten und Spitzen (10 µL bis 1000 µL)
- Vollpipetten und Pipettierhilfe (10 mL, 25 mL)

Proben/Chemikalien:

- zu untersuchende Wasserprobe
- HNO₃, ultrarein, zur Konservierung von Wasserproben, evtl. auch zur Herstellung von Standardlösungen
- Stickstoff als Spülgas zur Entlüftung (Beseitigung von Sauerstoff)
- Leitelektrolyt: Acetatpuffer, pH= 4,64 $\left(1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$
- Triton-X (als Netzmittel)
- Multielementcocktail mit Zn-,Cd-,Pb-,Cu-Konzentrationen von je 250 $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$
- Blei-Standardlösung mit $\beta(\text{Pb}^{2+}) = 1 \frac{\text{g}}{\text{L}}$

4 Durchführung

4.1 Versuchsteil 1: Aufnahme und Glättung des Polarogramms

Nach Starten des Computersystems mit der Software 757 VA COMPUTRACE werden die entsprechenden Voreinstellungen des Systems nach der Versuchsanleitung getroffen. Während dessen werden 10 mL des Acetat-Puffer mit $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ mit deionisierten Wasser auf 100 mL zu $0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ aufgefüllt (vgl. mit Gl. 4).

$$n_{\text{vorher}}(\text{Acetatpuffer}) = n_{\text{nachher}}(\text{Acetatpuffer})$$

$$c_{\text{vorher}}(\text{Acetatpuffer}) \cdot V_{\text{vorher}}(\text{Acetatpuffer}) = c_{\text{nachher}}(\text{Acetatpuffer}) \cdot V_{\text{nachher}}(\text{Acetatpuffer})$$

$$\begin{aligned} c_{\text{nachher}}(\text{Acetatpuffer}) &= \frac{V_{\text{vorher}}(\text{Acetatpuffer})}{V_{\text{nachher}}(\text{Acetatpuffer})} \cdot c_{\text{vorher}}(\text{Acetatpuffer}) \\ &= \frac{10 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} \cdot 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ &= \underline{\underline{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}} \end{aligned} \tag{4}$$

In Folge der Verdünnung des Acetat-Puffers werden davon 25 mL in das Messgefäß pipettiert, sowie weitere 10 µL Triton-X, um die Oberflächenspannung der Lösung zu reduzieren. Die Messung durch das Messgerät wird mittels Mausklick gestartet und gibt ein Polarogramm aus.

Als nächster Schritt im Versuch wird versucht mittels fünfminütigen Spülens mit Stickstoff den gelösten Sauerstoff zu beseitigen. Ziel ist es dabei das zuvor ausgegebene Polarogramm zu glätten.

Zuletzt werden in diesem Versuchsteil 1000 µL des Multielementcocktails mit je 25 $\frac{\text{g}}{\text{L}}$ zugesetzt und ebenfalls ein Polarogramm davon aufgenommen.

Ein Vergleich und eine Auswertung der ausgegebenen Polarogramme erfolgt unter Abschnitt 5.

4.2 Versuchsteil 2: Identifikation und Quantifizierung des Analyten Blei der Wasserprobe

Die im Polarogramm gezeichneten Peaks entsprechen den vorhandenen Mengen der verschiedenen, enthaltenen Metall-Ionen im Messgefäß. Für die eindeutige Bestimmung des Peaks für Blei wird eine 250 µL Blei-Standardlösung zugegeben. Die Peaks der restlichen Ionen bleiben gleich, während der Peak der für die Blei-Ionen steht, steigen wird. Die Peaks der jeweiligen Programme werden zum einen manuell und automatisch vom System bestimmt. Für nachfolgende Bestimmungen werden die Potentiale E_{Start} und E_{Ende} anhand des Peaks von Blei $\pm 0,2$ V festgelegt.

Die Konzentration des Analyten Blei wird im Folgenden mittels Standardadditionsmethode (beschrieben unter Abschnitt 2) durch zweimaliges Aufstocken bestimmt. Dazu wird das Messgefäß gereinigt und der Maßkolben mit der Wasserprobe mit 10 mL unverdünnter Pufferlösung $\left(1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$ versetzt und mit destilliertem Wasser aufgefüllt. 25 mL dieser Analysenprobe werden in das gereinigte Messgefäß mit 10 µL Triton-X gegeben. Es werden nun die entsprechenden Parameter im Computerprogramm nach Praktikumsanleitung für zweimaliges Aufstocken mit 200 µL Blei-Standard eingegeben. Die Messung startet ebenfalls per Mausklick und je nach Messfortschritt und Aufforderung des Programms wird der entsprechende Standard manuell zugegeben. Zum Schluss gibt das Programm die quantitativen, gemessenen Daten zusammengefasst in Graphen, Kalibriergeradengleichungen und Konzentration des Analyten aus.

5 Ergebnisse und Berechnungen

5.1 Versuchsteil 1: Aufnahme und Glättung des Polarogramms

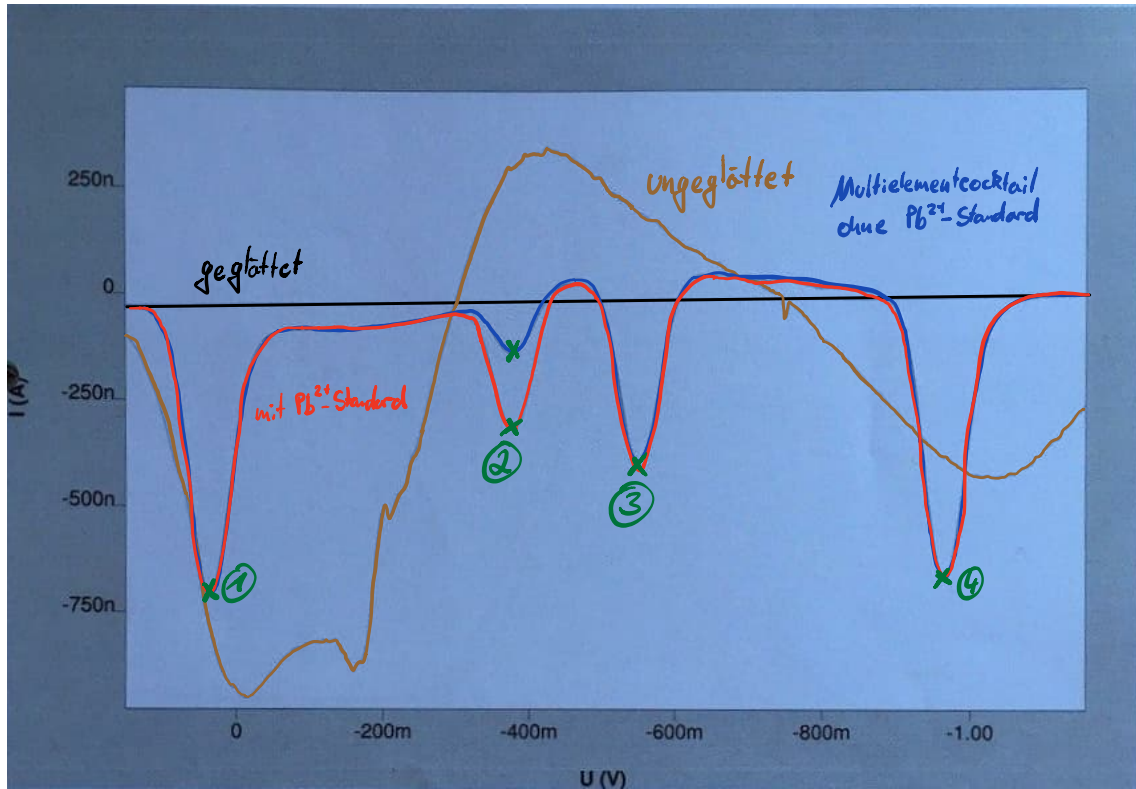


Abb. 3: Strom-Spannungskurven (Polarogramme) des Versuchsteils 1

Tab. 2: Zuordnung der Peaks den Elementen des Multiementcocktails

Element	Kupfer Cu	Blei Pb	Cadmium Cd	Zink Zn
$E^{\circ} \text{ (1) [V]}$	+0,52	-0,13	-0,40	-0,76
Peak Nr.	1	2	3	4
Potential [V]				
Manuell	0,04	-0,38	-0,55	-0,96
Automatisch	0,0369	-0,38	-0,552	-0,969

(1) Standardelektrodenpotential

Die Verwendung von Verhältnisgleichungen erlaubt ein sehr präzises, manuelles Ablesen aus dem Diagramm. Eine solche Verhältnisgleichung ist in Gl. (5) beispielhaft dargestellt. Die Längenangaben in Millimetern werden durch das Anlegen eines Lineals an die Achsen auf dem Ausdruck des Diagramms erhalten.

$$\frac{76 \text{ mm}}{-0,600 \text{ V}} = \frac{122 \text{ mm}}{x}$$

$$x = \underline{\underline{-0,963 \text{ 158 V}}} \approx \underline{\underline{-0,96 \text{ V}}} \quad (5)$$

Anschließend wurde noch sinnvoll gerundet.

5.2 Versuchsteil 2: Identifikation und Quantifizierung des Analyten Blei der Wasserprobe

Berechnung der Blei-Standard-Zugaben-Konzentration:

$$V_{\text{Standard-Zugabe}} \cdot c_{\text{Standard-Zugabe}} = V_{\text{Lösung}} \cdot c_{\text{Lösung}}$$

$$c_{\text{Lösung}} = \frac{V_{\text{Standard-Zugabe}}}{V_{\text{Lösung}}} \cdot c_{\text{Standard-Zugabe}} \quad (6)$$

$$c_{\text{Lösung},1} = \frac{200 \cdot 10^{-6} \text{ L}}{25 \cdot 10^{-3} \text{ L}} \cdot 1000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

$$= \underline{\underline{8 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}}$$

$$c_{\text{Lösung},2} = \frac{400 \cdot 10^{-6} \text{ L}}{25 \cdot 10^{-3} \text{ L}} \cdot 1000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

$$= \underline{\underline{16 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}} \quad (7)$$

Tab. 3: Messwerte der Messreihe 1

Konzentration der Bleizugabe in $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$	Spannung in V	Stromstärke in nA
0	-0,376	-113,0
0	-0,376	-112,5
8	-0,376	-268,2
8	-0,376	-266,6
16	-0,376	-422,8
16	-0,382	-416,0

Tab. 4: Messwerte der Messreihe 2

Konzentration der Bleizugabe in $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$	Spannung in V	Stromstärke in nA
0	-0,382	-129,3
0	-0,382	-139,2
8	-0,382	-286,2
8	-0,382	-282,2
16	-0,382	-425,1
16	-0,382	-424,0

Aufstellen der Kalibriergeraden:

Die Kalibriergerade wird manuell erstellt in dem die gemessenen Stromstärken der Peaks über dem Konzentrationszuschuss durch die Zugabe der Blei Standardlösung aufgetragen werden. Die Stromstärken für die Y-Achse werden aus den gewonnenen Polarogrammen abgelesen. Hier treten Ablesefehler von etwa $\pm 10 \text{ nA}$ auf. Die Konzentrationsänderung bei Addition von Standardlösung wird entsprechend der Gleichungen (6) und (7) berechnet. Mittels des Tabellenkalkulationsprogramms *LibreOffice Calc* wurde eine lineare Regression zur Bestimmung der Kalibriergeradengleichung durchgeführt. Es ergaben sich folgende Funktionsgleichungen:

$$f_1(x) = y = -19,166 \cdot x - 113,19$$

$$f_2(x) = y = -18,144 \cdot x - 135,85$$

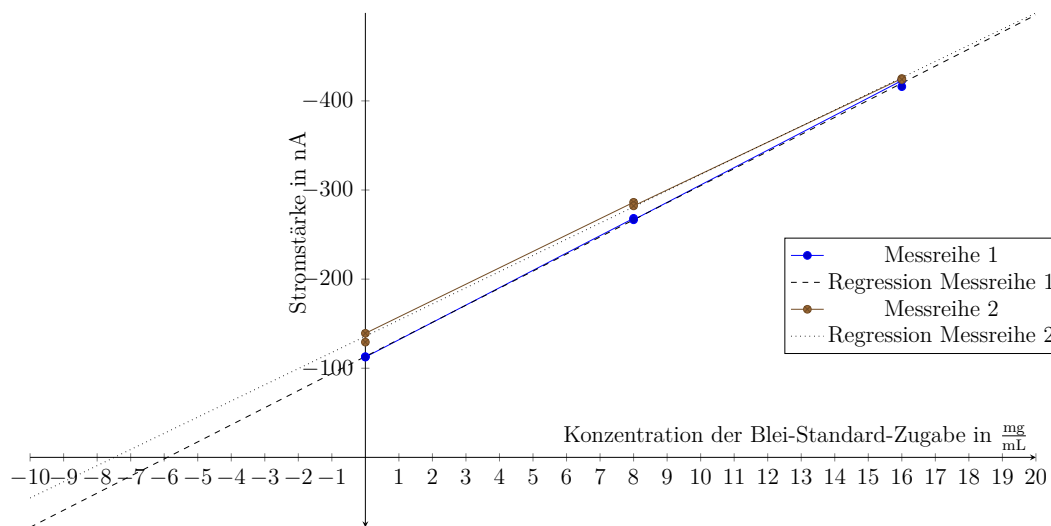


Abb. 4: Berechnete Leitungen in Abhängigkeit von der Konzentration der Blei-Standardzugabe (siehe Tab. 3 und Tab. 4)

Die Nullstellen der Kalibriergeraden liegen bei -5,906 und -7,487. Der Betrag dieser Werte entspricht der Ausgangskonzentration von $5,906 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ und $7,487 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$. Die manuell ermittelten Konzentrationen entsprechen beinahe den computerberechneten Werten.

Da die Kalibriergeraden der beiden Versuchsdurchführungen signifikante Unterschiede aufwiesen, mit einer Differenz von $1,581 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$, wurde sich dazu entschlossen die Daten alternativ auszuwerten.

Die Daten der Messreihe 1 und 2 wurden hierfür zusammengefasst und werden als eine gemeinsame Datenmenge, mit entsprechender Kalibriergerade, unter dem folgenden Abschnitt betrachtet.

Ausreißertests der zusammengefassten Messreihen 1 und 2:

Berechnung des Mittelwertes:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{n=1}^N x_n}{N} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \frac{-139,2 - 129,2 - 113,0 - 112,5}{4} \\ &= \underline{-123,5} \end{aligned} \quad (9)$$

Berechnung der Standardabweichung:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} s &= \sqrt{\frac{(-139,2 + 123,5)^2 + (-129,2 + 123,5)^2 + (-113,0 + 123,5)^2 + (-112,5 + 123,5)^2}{3}} \\ &= \underline{11,3} \end{aligned} \quad (11)$$

Berechnung des Q-Wertes:

$$Q_{\text{emp}} = \frac{x_{n+1} - x_n}{x_n - x_1} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} Q_{\text{emp}} &= \frac{-129,2 - (-139,2)}{-112,5 - (-139,2)} \\ &= \underline{0,371} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_{\text{tab}} &> Q_{\text{emp}} \rightarrow \text{Kein Ausreißer} \\ 0,829 &> 0,371 \rightarrow \underline{\text{Kein Ausreißer : wahr}} \end{aligned} \quad (13)$$

Berechnung des G-Wertes:

$$G_{\text{emp}} = \frac{|x_{\text{Test}} - \bar{x}|}{s} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} G_{\text{emp}} &= \frac{|-139,2 - (-123,5)|}{11,3} \\ &= \underline{1,389} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G_{\text{tab}} &> G_{\text{emp}} \rightarrow \text{Kein Ausreißer} \\ 1,463 &> 1,389 \rightarrow \underline{\text{Kein Ausreißer : wahr}} \end{aligned} \quad (15)$$

Tab. 5: Zusammengefasste, aufsteigend sortierte Messwerte mit Mittelwerten und Standardabweichungen

Blei-Standard-Zugabe in $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$	Messwert in nA	Mittelwert	Standardabweichung
0	-139,2	-123,5	11,3
0	-129,3		
0	-113,0		
0	-112,5		
8	-286,2	-275,8	8,5
8	-282,2		
8	-268,2		
8	-266,6		
16	-425,1	-422,0	3,5
16	-424,0		
16	-422,8		
16	-416,0		

Tab. 6: Zusammengefasste, aufsteigend sortierte Messwerte und empirische Q- und G-Werte zur Ausreißerbewertung

Blei-Standard-Zugabe in $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$	Messwert in nA	Q-Wert (Tab=0,829)	Q-Ausreißer ?	G-Wert (Tab=1,463)	G-Ausreißer ?
0	-139,2	0,371	Nein	1,389	Nein
0	-129,3	-	Nein	0,513	Nein
0	-113,0	-	Nein	0,929	Nein
0	-112,5	0,019	Nein	0,9723	Nein
8	-286,2	0,204	Nein	1,218	Nein
8	-282,2	-	Nein	0,750	Nein
8	-268,2	-	Nein	0,890	Nein
8	-266,6	0,082	Nein	1,078	Nein
16	-425,1	0,121	Nein	0,882	Nein
16	-424,0	-	Nein	0,571	Nein
16	-422,8	-	Nein	0,233	Nein
16	-416,0	0,747	Nein	1,686	Ja

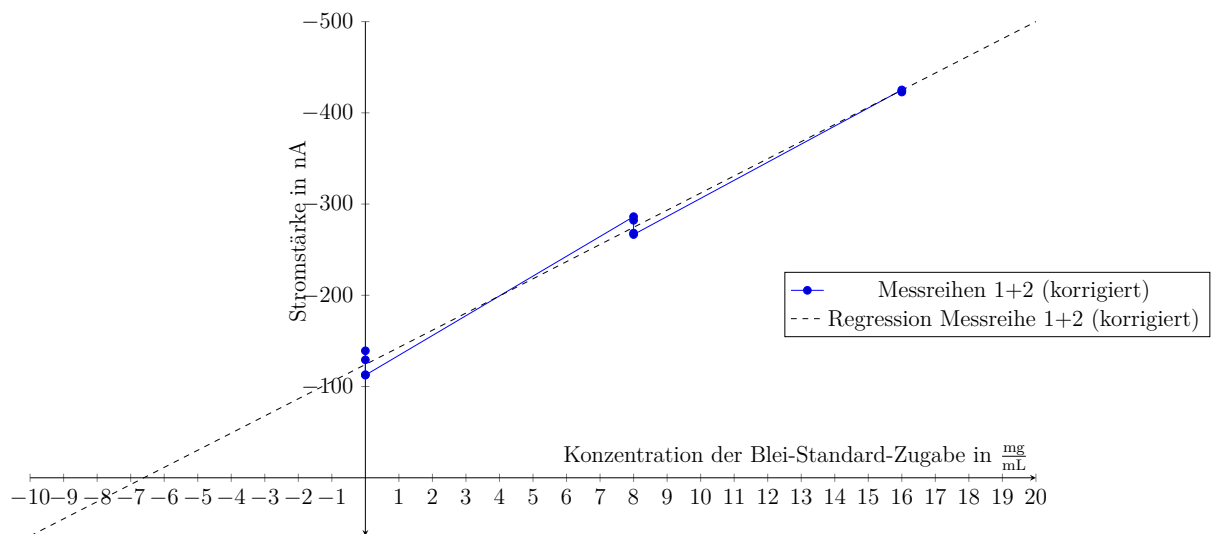


Abb. 5: Korrigierte Kalibrierkurve der Messreihen 1 und 2

Tab. 7: Vergleich der ermittelten Konzentrationen aus manueller und Computergestützter Berechnung

	Computer	Manuell einzeln	Manuell	Mittelwert	Standardabweichung
c_1	$5,757 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$5,906 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$6,606 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$		
c_2	$7,186 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$7,487 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	-		
\bar{c}	$6,472 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$6,697 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$6,606 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$6,591 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$0,113 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$

Bestimmung des Bleigehaltes in der originalen Probe:

Berechnung des Vertrauensintervalls:

Für die Berechnungen des Mittelwertes und der Standardabweichung siehe Gl. (8), (9) und (10).

$$\text{conf}(\bar{x}) = \bar{x} \pm \frac{t}{\sqrt{N}} \cdot s \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \text{conf}(\bar{x}) &= 6,591 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \pm \frac{4,303}{\sqrt{3}} \cdot 0,113 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \\ &= \underline{6,591 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \pm 0,280 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} \end{aligned} \quad (17)$$

Aliquotierfaktor:

Der Aliquotierfaktor dient zur Hochrechnung auf das gesamte Probenvolumen. Die Bleihaltige Probe wurde zuvor auf 100 mL aufgefüllt, wovon jeweils 25 mL in das Messgerät gegeben wurden. Das ergibt nach Gl.18 einen Aliquotierfaktor von 4.

$$f_A = \frac{100 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} = 4 \quad (18)$$

Berechnung der Masse an Blei in der Originalprobe:

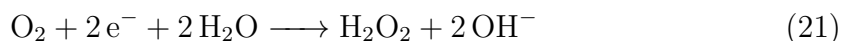
$$\begin{aligned} m_{\text{original}} &= m_{\text{mess}} \cdot f_A \\ m_{\text{original}} &= V_{\text{mess}} \cdot c \cdot f_A \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} m_{\text{original}} &= m_{\text{mess}} \cdot f_A \\ m_{\text{original}} &= V_{\text{mess}} \cdot c \cdot f_A \\ &= 25 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \left(6,591 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \pm 0,280 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \cdot 4 \\ m_{\text{original}} &= 0,659 \text{ mg} \pm 0,0280 \text{ mg} = \underline{659,1 \text{ } \mu\text{g} \pm 28,0 \text{ } \mu\text{g}} \end{aligned} \quad (20)$$

6 Diskussion

Interpretation mit Reaktionsgleichung Sauerstoff

Die Reduktion des gelösten Sauerstoffs läuft ab einer Spannung von 0 V wie in Gleichung (21) und bei circa 1 V entsprechend der Gleichung (22) ab.



Vergleich Polarogramm geglättet und ungeglättet

Das ungeglättete Polarogramm (vgl. Abb.3 in gelb) zeigt den Stromstärkeverlauf in Anwesenheit von Sauerstoff. Es treten Peaks auf, wenn die Reduktionsreaktionen (21) bei etwa 0 V und (22) bei etwa -1 V ablaufen. Nach erfolgter Spülung mit Stickstoff ist der Sauerstoff aus der Lösung verschwunden. Er kann nicht mehr reduziert werden und stört darum auch nicht mehr das Polarogramm (vgl. Abb.3 in schwarz) welches damit als geglättet anzusehen ist. Es besitzt nun einen quasi-horizontalen Verlauf.

Zuordnung Begründen

Die Peaks können den enthaltenen Elementen aufgrund ihrer Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe zugeordnet werden. Je edler ein Metall ist, umso höher ist auch das entsprechende Standardelektrodenpotential und umso eher wird es reduziert.

Der zweite Peak kann besonders sicher dem Blei zugeordnet werden, da durch wissentliche Erhöhung der Bleikonzentration ein größerer Ausschlag erkennbar ist.

Vergleich mit Grenzwert für Trinkwasser

Der Grenzwert für Trinkwasser liegt laut der aktuell gültigen Fassung der Trinkwasserverordnung [3] bei $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$. Den nachfolgenden statistischen Grenzwerttests ist zu entnehmen, dass selbiger eingehalten wird.

Statistischer Grenzwerttest zur Unterschreitung des Trinkwassergrenzwertes für Blei

Gegebene Parameter (vgl. Tab.7)

- Mittelwert $\bar{x} = 6,591 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$
- Grenzwert $x_{\text{Grenz}} = 10 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$
- Standardabweichung $s = 0,113 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$
- $N=3$

Grenzwerttest für eine Sicherheit von 95%

$$\begin{aligned} t_{EMP;95} &= \frac{\bar{x} - x_{\text{Grenz}}}{s} \cdot \sqrt{N} \\ &= \frac{6,591 \frac{\text{mg}}{\text{L}} - 10 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{0,113 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} \cdot \sqrt{3} \\ &= -52,2528 \end{aligned} \quad (23)$$

Der tabellierte Wert für t_{CRIT} für einen einseitigen Test mit einer Sicherheit von 95% bei einem Freiheitsgrad von 2 lautet 2,920.

$$\begin{aligned} t_{EMP} &< -t_{CRIT} \\ -52,2528 &< -2,920 \end{aligned}$$

Damit ist bewiesen, dass der Grenzwert mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% eingehalten ist.

Grenzwerttest für eine Sicherheit von 99,9%

$$\begin{aligned} t_{EMP;95} &= \frac{\bar{x} - x_{\text{Grenz}}}{s} \cdot \sqrt{N} \\ &= \frac{6,591 \frac{\text{mg}}{\text{L}} - 10 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{0,113 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} \cdot \sqrt{3} \\ &= -52,2528 \end{aligned} \quad (24)$$

Der tabellierte Wert für t_{CRIT} für einen einseitigen Test mit einer Sicherheit von 99,9% bei einem Freiheitsgrad von 2 lautet 22,327.

$$\begin{aligned} t_{EMP} &< -t_{CRIT} \\ -52,2528 &< -22,327 \end{aligned}$$

Damit ist bewiesen, dass der Grenzwert mit einer Wahrscheinlichkeit von 99,9% eingehalten ist.

7 Fehlerbetrachtung

Besonders auffällig bleiben die Messergebnisse der Versuchsdurchläufe des Versuchsteils 2. So liegen laut dem Programm die allgemeinen Abweichungen für Messreihe 1 bei 0,92 % und für Messreihe 2 bei 4,3 %. Diese Unterschiede scheinen auf Grund des Vielfachen um den Faktor 4 als gravierend, jedoch liegen beide ausgegebenen Konzentrationsfehler noch innerhalb des 95 %-Kriteriums. Aus diesem Grund wäre eine dritte Messreihe anzuraten. Für das 99 %-Kriterium sind diese Messwerte nicht ausreichend. Im Weiteren folgen mögliche Gründe für diese Messunterschiede.

Fehler sind bei der Pipettierung der Lösungen aufgetreten. Zum ersten wurde abwechselnd von zwei Personen pipettiert und zum zweiten besitzen die verwendeten Vollpipetten Toleranzen. Die Toleranzen belaufen sich auf $\pm 0,03$ mL für die 10 mL-Pipette und auf $\pm 0,045$ mL für die 25 mL-Pipette. Die Lösungen waren nicht ständig agitiert, wodurch es zu Absetzungsunterschieden und Konzentrationsunterschieden innerhalb der Lösung gekommen sein könnte. Die Reinheit des verwendeten Quecksilbers wirkt sich ebenfalls auf das Messergebnis aus. Eine Spülzeit von 30 s wurde als ausreichend angenommen. Längere Spülzeiten könnten noch mehr Sauerstoff austreiben und den Störenden Einfluss weiter verringern.

Die Konzentrationen der bereitgestellten Lösungen könnten vom erwarteten Wert abweichen. Das Alter der Lösungen ist unbekannt. Trotz vorherigem Spülens Ablesefehler aus dem Polarogramm sind in die Erstellung der manuellen Kalibriergerade eingeflossen.

Auch das Messgerät METROHM 757 VA COMPUTRACE unterliegt gewissen Toleranzen.

===== METROHM 757 VA COMPUTRACE (5.757.0020) =====

Determ. : 05181634_sample.dth
 Sample ID : sample
 Creator :
 Modified by : --- Date : 2020-05-18 Time: 16:34:30
 User : Date : 2020-05-18 Time: 16:46:04

Cell volume: 25.000 mL
 Sample amount: 25.000 mL

Method : polarographie_praktikum.mth
 Title : Polarographic Method Pb-determination
 Remark1 : 25 ml sample (incl. 2,5 ml acetate buffer (1 mol/l)
 Remark2 :

Substance : Pb		Comments
Mass conc.: 5.757 mg/L		
MC.dev. : 0.053 mg/L	(0.92%)	
Mass : 143.937 ug		
Add.mass : 200.000 ug		

VR	V	nA	I.mean	Std.Dev.	I.delta	Comments
1-1	-0.376	-113.0	-112.8	0.373		
1-2	-0.376	-112.5				
2-1	-0.376	-268.2	-267.4	1.115	-154.6	
2-2	-0.376	-266.6				
3-1	-0.376	-422.8	-419.4	4.769	-152.0	
3-2	-0.382	-416.0				

Substance	Calibr.	Y.reg/offset	Slope	Std.Dev.
Pb	std.add.	-1.128e-007	-1.959e-005	3.726e-010

Solutions

No.	Content	Vol. (mL)	Predose (mL)
-----	---------	-----------	--------------

Final results	+/-	Res. dev.	%	Comments
---------------	-----	-----------	---	----------

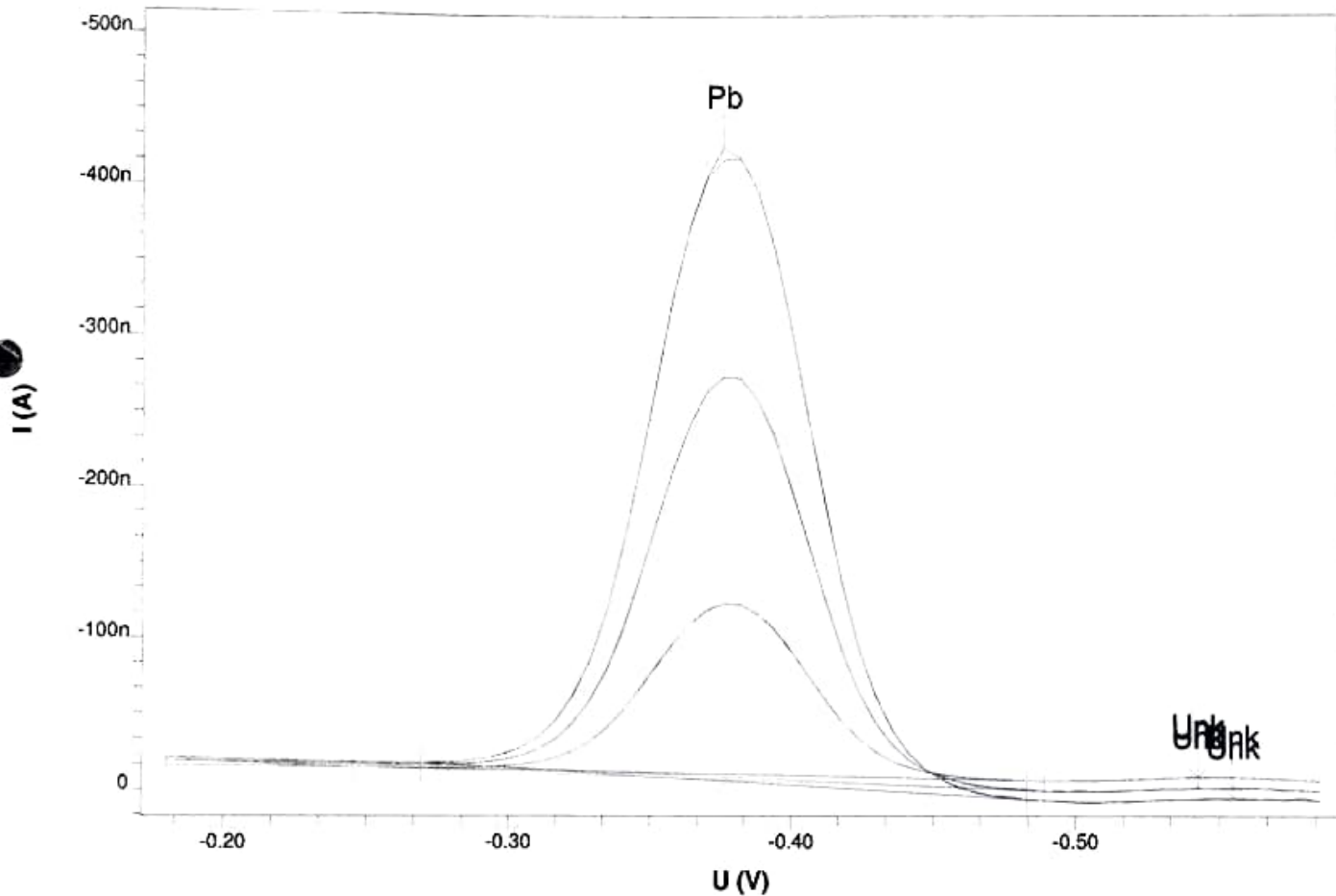
Pb:				
Blei	=	0.006 g/L	0.000	0.924

M1/1

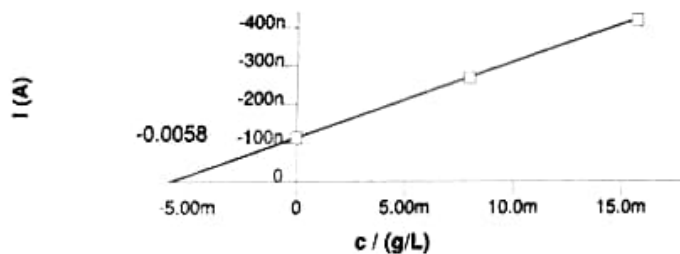
----- METROHM 757 VA COMPUTRACE (5.757.0020) -----

Determ. : 05181634_sample.dth		
Sample ID : sample		
Creator : ECO_DEFAULT	Date : 2020-05-18	Time: 16:34:30
Modified by : ---	Date :	Time:
User :	Date : 2020-05-18	Time: 16:46:04

Polarographic Method Pb-determination sample



Pb
c = 0.006 g/L
+/- 0.000 g/L (0.92%)



$m/2$

===== METROHM 757 VA COMPUTRACE (5.757.0020) =====

Determ. : 05181653_sample.dth
 Sample ID : sample
 Creator :
 Modified by : ---
 User :
 Date : 2020-05-18
 Date :
 Date : 2020-05-18
 Time: 16:53:50
 Time:
 Time: 17:04:13

Cell volume: 25.000 mL
 Sample amount: 25.000 mL

Method : polarographie_praktikum.mth
 Title : Polarographic Method Pb-determination
 Remark1 : 25 ml sample (incl. 2,5 ml acetate buffer (1 mol/l)
 Remark2 :

Substance : Pb
 Mass conc.: 7.186 mg/L
 MC.dev. : 0.313 mg/L (4.36%)
 Mass : 179.646 ug
 Add.mass : 200.000 ug

Comments

VR	V	nA	I.mean	Std.Dev.	I.delta	Comments
1-1	-0.382	-129.3	-134.2	7.030		
1-2	-0.382	-139.2				
2-1	-0.382	-286.2	-284.2	2.793	-150.0	
2-2	-0.382	-282.2				
3-1	-0.382	-425.1	-424.5	0.790	-140.3	
3-2	-0.382	-424.0				

Substance	Calibr.	Y.reg/offset	Slope	Std.Dev.
Pb	std.add.	-1.345e-007	-1.871e-005	3.873e-009

Solutions

No.	Content	Vol. (mL)	Predose (mL)
-----	---------	-----------	--------------

Final results	+/-	Res. dev.	%	Comments
---------------	-----	-----------	---	----------

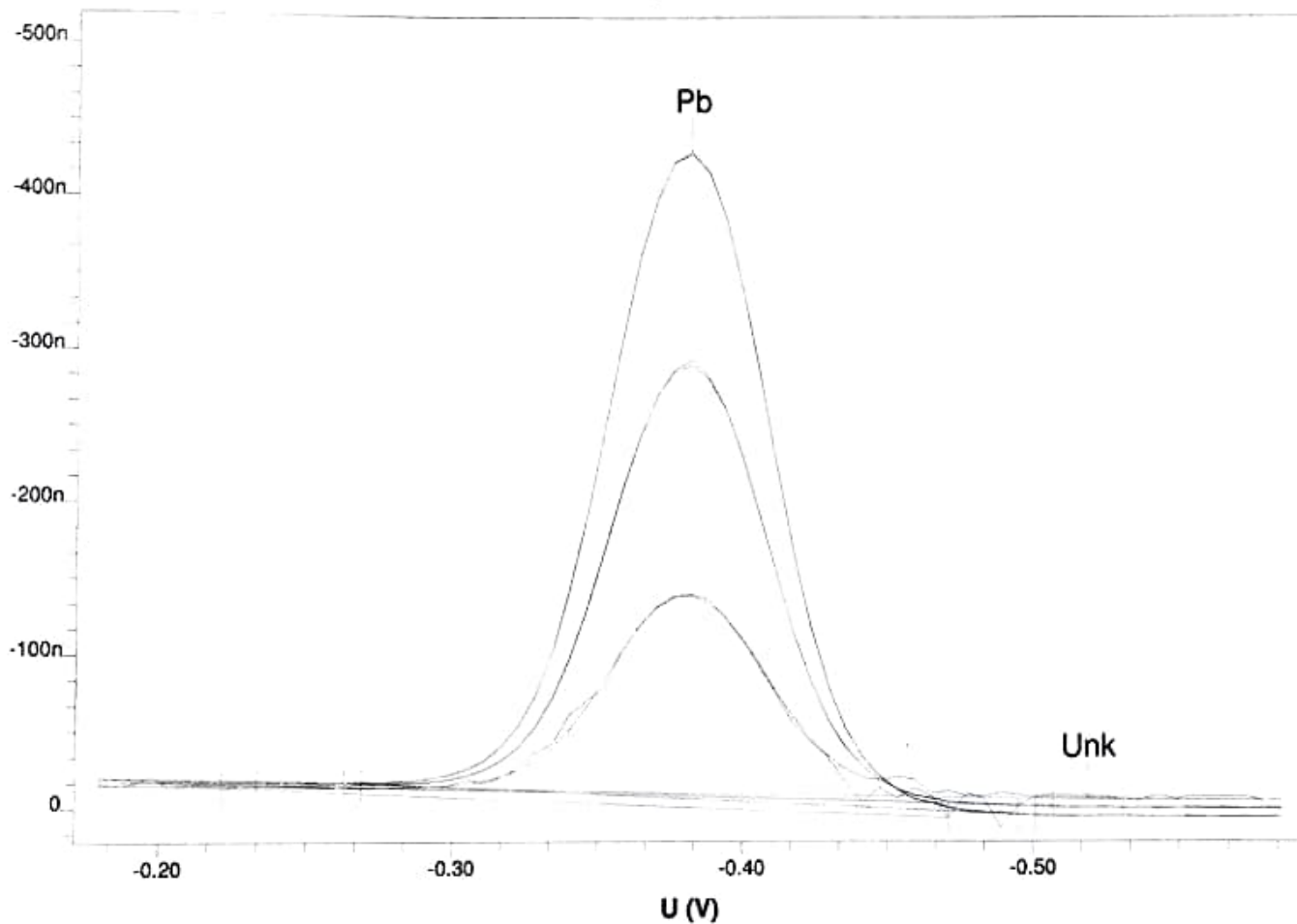
Pb:				
Blei	=	0.007 g/L	0.000	4.357

M2 / 1

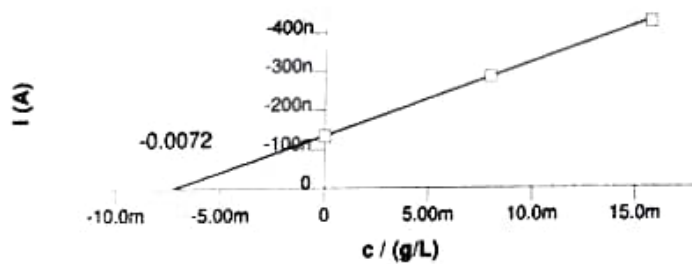
===== METROHM 757 VA COMPUTRACE (5.757.0020) =====

Determ. :	05181653_sample.dth		
Sample ID :	sample		
Creator :	ECO_DEFAULT	Date : 2020-05-18	Time: 16:53:50
Modified by :	---	Date :	Time:
User :		Date : 2020-05-18	Time: 17:04:13

Polarographic Method Pb-determination sample



Pb
c = 0.007 g/L
+/- 0.000 g/L (4.36%)



42/2

Literatur

- [1] BREHM, Ingrid: *Polarographie*. Version: 2004. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-16-02953>, Abruf: 28.05.2020
- [2] BÖCKLER, B.; Dingerdissen U.; Eisenbrand G.; Faupel F.; Fugmann B.; Gamse T.; Matissek R.; Pohnert G.; Sprenger G. F.; Dill D. F.; Dill: *Spannungsreihe*. Version: 03.2002. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-19-03139#>, Abruf: 31.05.2020
- [3] *Trinkwasserverordnung*. Version: 01.01.2020. <https://www.dvgw.de/themen/wasser/trinkwasserverordnung/anlage-1-2/>, Abruf: 31.05.2020