



PROTOKOLL ANALYTIK

Versuch 2.2

Nachweis und Bestimmung von Blei in Trinkwasser
(Polarographie)

Gruppe 2.4 (BCUC4)

Teilnehmer:

Willy Messerschmidt
Roman-Luca Zank

Protokollführer:	NAME
Datum der Versuchsdurchführung:	18.05.2020
Abgabedatum:	01.06.2020

Merseburg den 30. Mai 2020

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Theorie	2
2.1	Voltammetrie	2
2.2	Die Elektrochemische Spannungsreihe	3
3	Geräte und Chemikalien	5
4	Durchführung	5
4.1	Versuchsteil 1: Aufnahme und Glättung des Polarogramms	5
4.2	Versuchsteil 2: Identifikation und Quantifizierung des Analyten Blei der Wasserprobe	6
5	Ergebnisse	7
5.1	Versuchsteil 1:	7
5.2	Versuchsteil 2:	9
6	Diskussion	15
7	Fehlerbetrachtung	15
	Anhang	16
	Literaturverzeichnis	17

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]

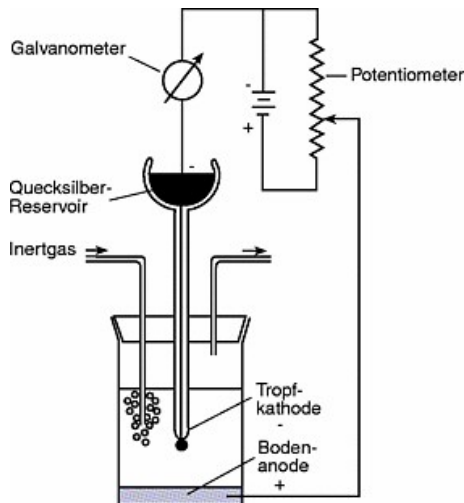


Abb. 1: Schematische Darstellung eines Polarographen [1]

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

2 Theorie

Grundlagen der Voltammetrie und der Elektrochemischen Spannungsreihe!

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 *Voltmetrie* zu verwechseln. Bei letzterer wird lediglich die Spannung gemessen.

2.2 Die Elektrochemische Spannungsreihe

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).

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

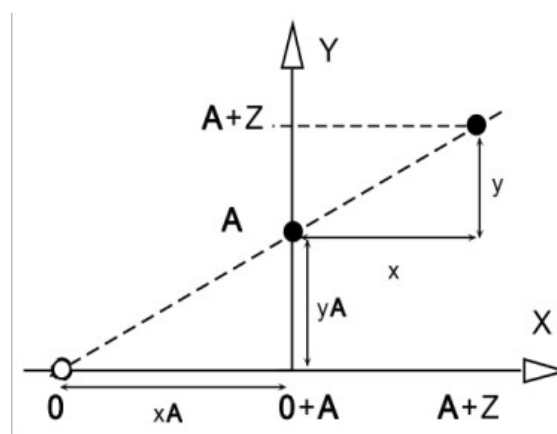


Abb. 2: Darstellung der Standardadditionsmethode □

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.

$$\begin{aligned} Y &= \frac{y}{x} \cdot X + yA \\ X &= \frac{Y - yA}{\frac{y}{x}} \end{aligned} \quad (2)$$

Für $Y = 0$ heißt das:

$$\begin{aligned} X = xA &= \frac{0 - yA}{\frac{y}{x}} = \frac{-yA}{\frac{y}{x}} \\ xA &= -c \\ c &= \frac{yA}{\frac{y}{x}} \end{aligned} \quad (3)$$

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

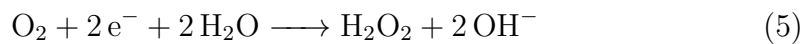
Die im Polarogramm gezeichneten Peaks entsprechen voraussichtlich den verschiedenen, enthaltenen Metall-Ionen im Messgefäß. Für die eindeutige Bestimmung des Peaks für Blei wird eine 250 µL Blei-Standardlösung zugegeben. Die Peaks der restlichen Ionen bleiben gleich, während der Peak der für die Blei-Ionen 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 $\pm 0,2 \text{ V}$ 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

5.1 Versuchteil 1:

- Interpretation mit Reaktionsgleichung Sauerstoff



- 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 (5) bei etwa 0 V und (6) 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 wesentliche Erhöhung der Bleikonzentration ein größerer Ausschlag erkennbar ist.

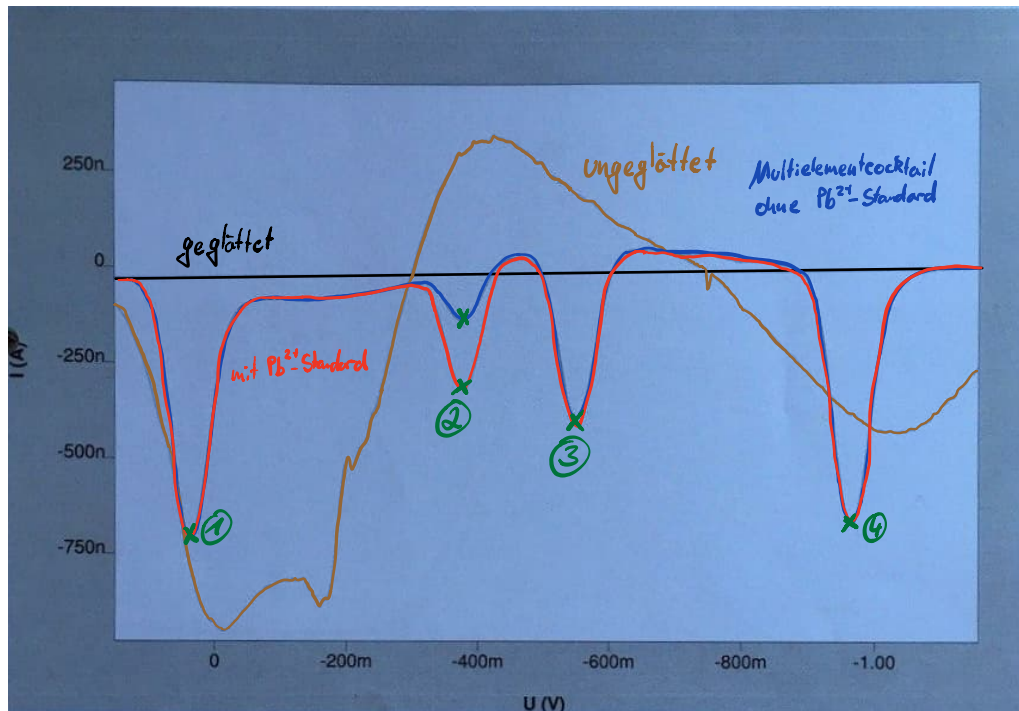


Abb. 3: Strom-Spannungskurven (Polarogramme) des Versuchsteils 1

Tab. 2: Zuordnung der Peaks den Elementen des Multiementcocktails

Element	Kupfer Cu	Blei Pb	Cadmium Cd	Zink Zn
Peak	1	2	3	4
Std.-Elektrodenpotential [V]	+0,52	-0,13	-0,40	-0,76

5.2 Versuchsteil 2:

- Polarogramm Probe mit Aufstockungen ?
- Quantitative Auswertung des Programms
- MANUELLE KALIBRIERGERADE !!

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 7 und (8) berechnet. Mittels des Tabellenkalkulationsprogramms *LibreOffice Calc* wurde eine lineare Regression zur Bestimmung der Kalibriergeradengleichung durchgeführt. Es ergaben sich folgende Funktionsgleichungen:

$$f_1(x) = y = 17,96873125x + 143,75038333$$

$$f_2(x) = y = 19,01041875x + 124,30555$$

Die Nusstellen der Kalibriergeraden liegen bei -8,000 und -6,538. Der Betrag dieser Werte entspricht der Ausgangskonzentration von $8,000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ und $6,538 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$. Die manuell ermittelten Konzentrationen entsprechen beinahe den Computerberechneten Werten.

Tab. 3: Vergleich der ermittelten Konzentrationen aus manueller und Computergestützter Berechnung

	Computer	Manuell
Messung 1	$5,757 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$6,538 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$
Messung 2	$7,186 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$8,000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$

- Aliquotierfaktor
Die

Berechnung der Blei-Standard-Zugaben-Konzentration:

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

$$c_{\text{Lösung}} = \frac{V_{\text{Standard-Zugabe}}}{V_{\text{Lösung}}} \cdot c_{\text{Standard-Zugabe}} \quad (7)$$

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

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

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

$$= 16 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \quad (8)$$

Tab. 4: Messreihe 1 mit berechneten Leistungen

Konzentration der Bleizugabe in $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$	Spannung in V	Stromstärke in nA	Leistung in nW
0	-0,376	-113,0	42,488
0	-0,376	-112,5	42,300
8	-0,376	-268,2	100,843
8	-0,376	-266,6	100,242
16	-0,376	-422,8	158,973
16	-0,382	-416,0	158,912

Tab. 5: Messreihe 2 mit berechneten Leistungen

Konzentration der Bleizugabe in $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$	Spannung in V	Stromstärke in nA	Leistung in nW
0	-0,382	-129,3	49,393
0	-0,382	-139,2	53,174
8	-0,382	-286,2	109,328
8	-0,382	-282,2	107,800
16	-0,382	-425,1	162,388
16	-0,382	-424,0	161,968

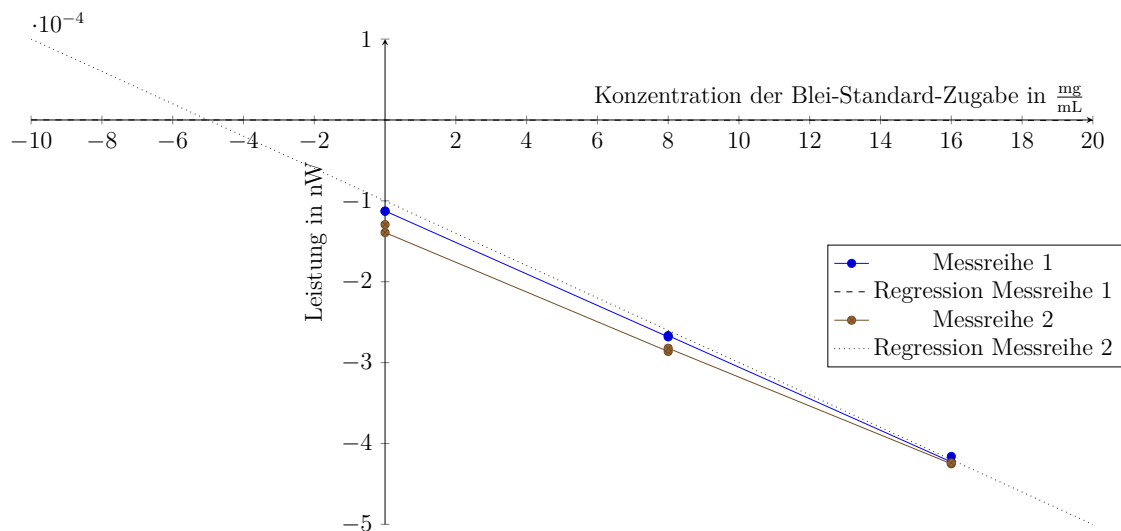


Abb. 4: Berechnete Leistungen in Abhängigkeit von der Konzentration der Blei-Standardzugabe (siehe Tab. 4 und Tab. 5)

===== 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
---------------	---------------	---	----------

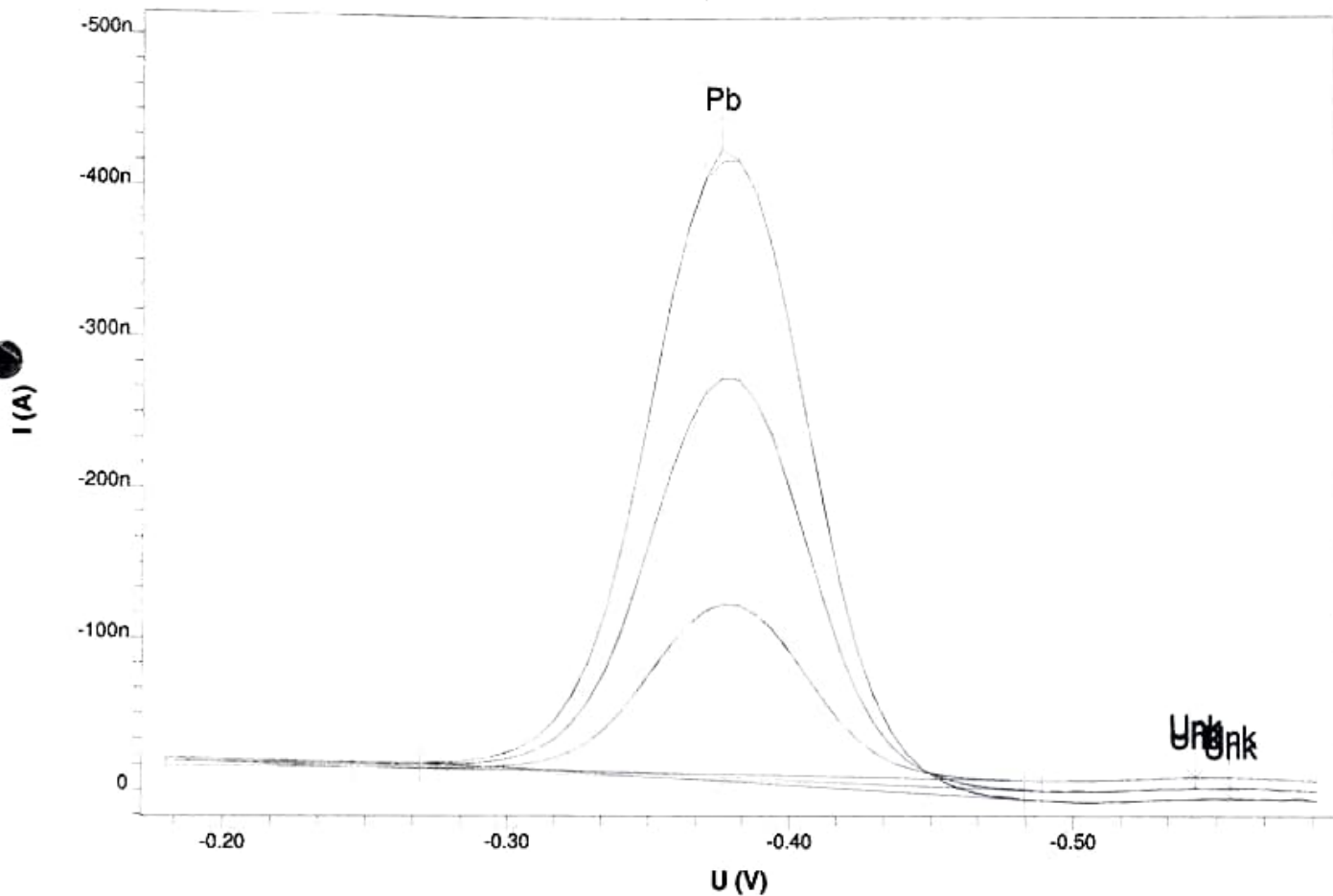
Pb:
 Blei = 0.006 g/L 0.000 0.924

M1/1

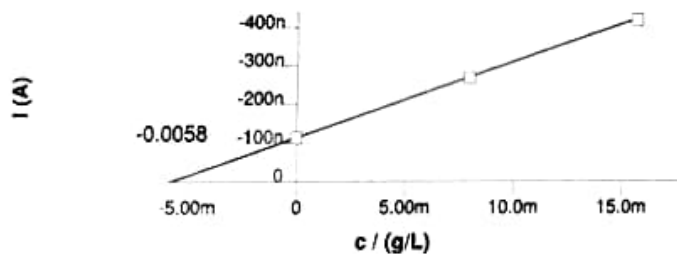
----- METROHM 757 VA COMPUTRACE (5.757.0020) -----

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
 $c = 0.006 \text{ g/L}$
 $\pm 0.000 \text{ g/L (0.92\%)}$



$m/2$

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

Determ. : 05181653_sample.dth
 Sample ID : sample
 Creator :
 Modified by : --- Date : 2020-05-18 Time: 16:53:50
 User : Date : 2020-05-18 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	Comments
Mass conc.: 7.186 mg/L	
MC.dev. : 0.313 mg/L (4.36%)	
Mass : 179.646 ug	
Add.mass : 200.000 ug	

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
---------------	-----	-----------	---	----------

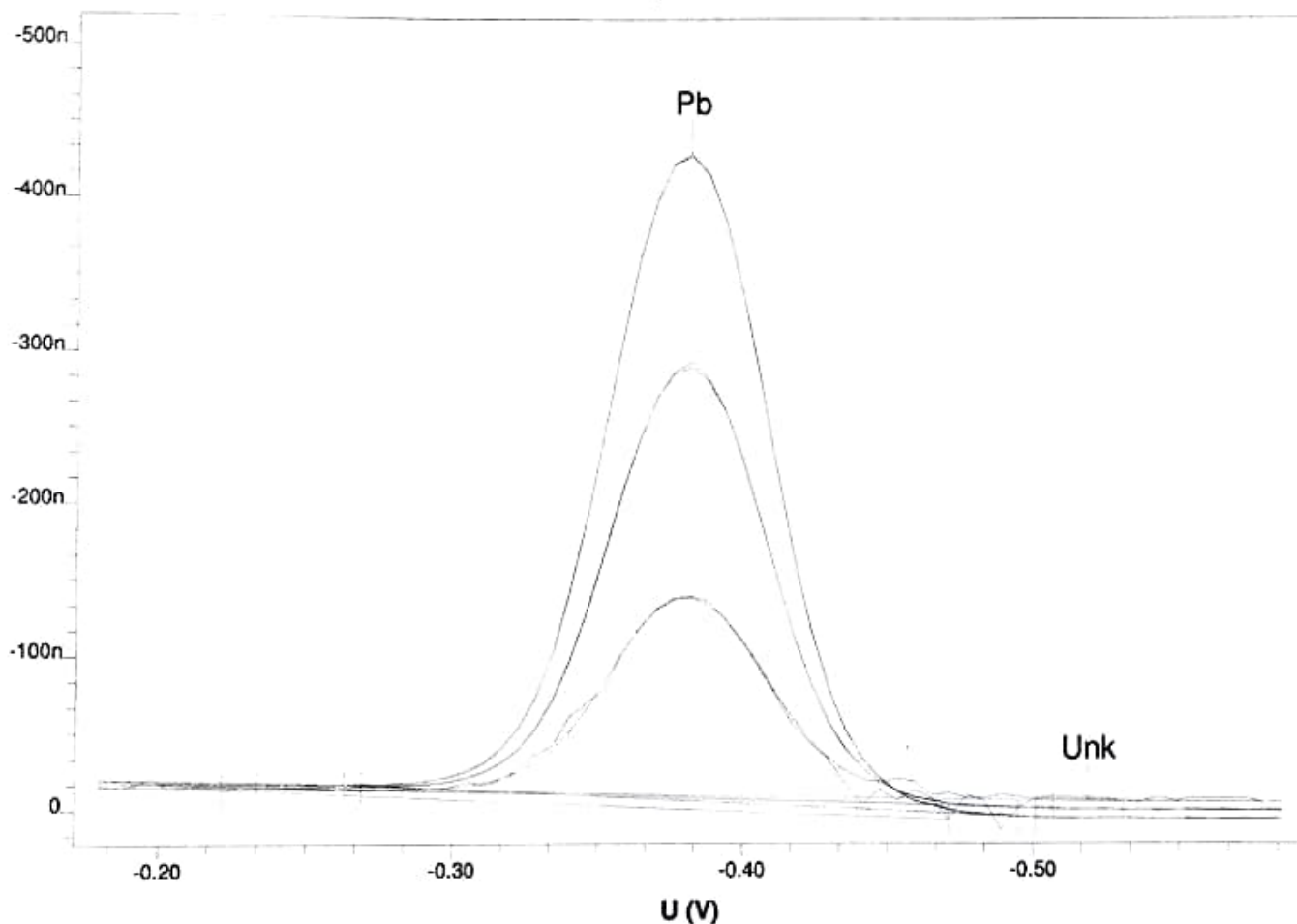
Pb:				
Blei	=	0.007 g/L	0.000	4.357

M2 / 1

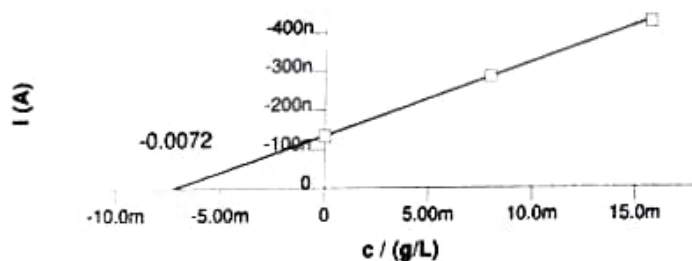
===== METROHM 757 VA COMPUTRACE (5.757.0020) =====

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

6 Diskussion

7 Fehlerbetrachtung

Anhang

Literatur

- [1] BREHM, Ingrid: *Polarographie*. Version: 2004. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-16-02953>, Abruf: 28.05.2020