



# PROTOKOLL ANALYTIK

## Versuch 2.2

Nachweis und Bestimmung von Blei in Trinkwasser  
(Polarographie)

Gruppe 2.4 (BCUC4)

### Teilnehmer:

Willy Messerschmidt  
Roman-Luca Zank

<b>Protokollführer:</b>	NAME
<b>Datum der Versuchsdurchführung:</b>	18.05.2020
<b>Abgabedatum:</b>	01.06.2020

Merseburg den 29. Mai 2020

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Geräte und Chemikalien</b>	<b>4</b>
<b>4</b>	<b>Durchführung</b>	<b>4</b>
4.1	Versuchsteil 1: Aufnahme und Glättung des Polarogramms . . . . .	4
4.2	Versuchsteil 2: Identifikation und Quantifizierung des Analyten Blei der Wasserprobe . . . . .	5
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>6</b>
5.1	Versuchsteil 1: . . . . .	6
5.2	Versuchsteil 2: . . . . .	7
<b>6</b>	<b>Diskussion</b>	<b>13</b>
<b>7</b>	<b>Fehlerbetrachtung</b>	<b>13</b>
	<b>Anhang</b>	<b>14</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>15</b>

# 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]

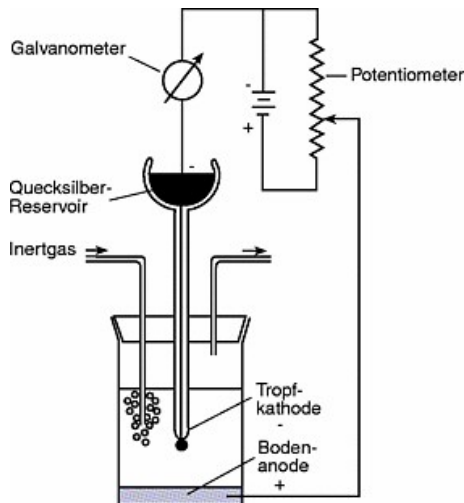


Abb. 1: Schematische Darstellung eines Polarographen [1]

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

## 2 Theorie

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 erfolgt aufgrund der Reduktionsreaktion der Metall-Ionen und ist direkt proportional zur Konzentration des umgesetzten Stoffes. Der Strom im Zusammenhang mit diesem Massentransport der Ionen wird als FARADAYSchen 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 alias Standardadditionsmethode 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 dem polarographischen Messen 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).

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

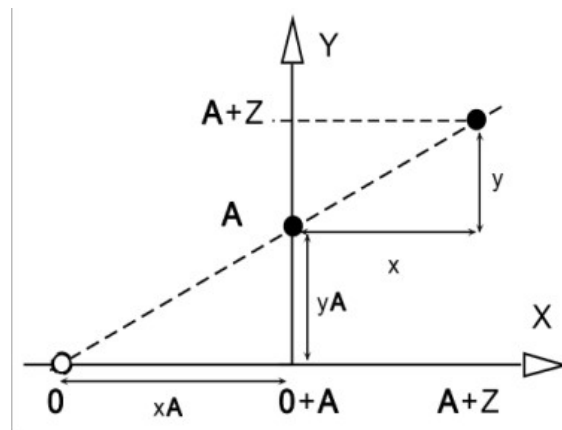


Abb. 2: Darstellung der Standardadditionsmethode □

Aus der ermittelten Geradengleichung lässt sich nun aufgrund des geometrischen Zusammenhangs des Strahlensatzes lässt sich die Konzentration der Probe über den Wert  $x_A$  in Abb. 2 bestimmen. Eine Herleitung dazu in unter Gl. 2 und Gl. 3 zu finden.

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

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

Für  $Y = 0$  heißt das:

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

$$x_A = -c$$

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

# 3 Geräte und Chemikalien

## Geräte:

- VA Computrace System 757 (FA. METROHM, SCHWEIZ)
- Druckbehälter mit Stickstoff

## Proben/Chemikalien:

- zu untersuchende Wasserprobe
- $\text{HNO}_3$ , ultrarein, zur Konservierung von Wasserproben, evtl. auch zur Herstellung von Standardlösungen
- Stickstoff als Spülgas zur Entlüftung (Beseitigung von Sauerstoff)
- Leitelektrolyt: Acetatpuffer,  $\text{pH} = 4,64$   $\left(1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$
- 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**

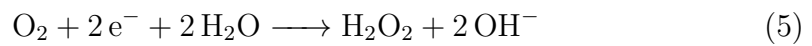
Die im Polarogramm gezeichneten Peaks entsprechen voraussichtlich den verschiedenen, enthaltenen Metall-Ionen im Messgefäß. Für die eindeutige Bestimmung des Peaks für Blei wird eine 250 µL Blei-Standardlösung zugegeben. Die Peaks der restlichen Ionen bleiben gleich, während der Peak der für die Blei-Ionen 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
- Zuordnung Begründen

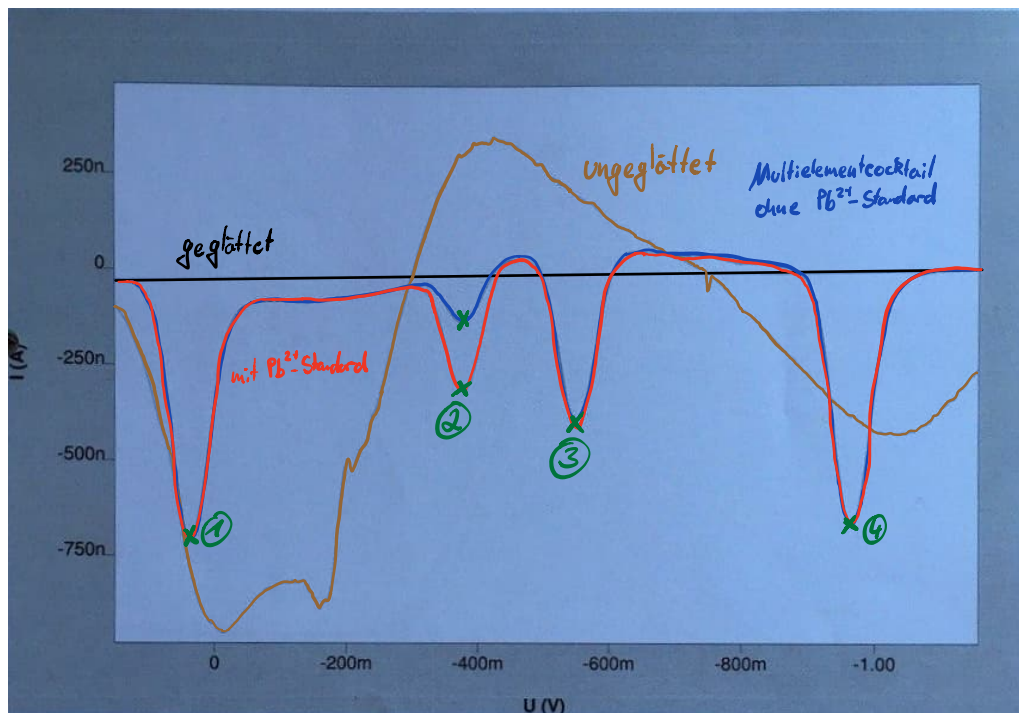


Abb. 3: Strom-Spannungskurven (Polarogramme) des Versuchsteils 1

Tab. 1: Zuordnung der Peaks den Elementen des Multielementcocktails

Element	Kupfer-Cu	Blei-Pb	Cadmium-Cd	Zink-Zn
Peak	1	2	3	4

## 5.2 Versuchsteil 2:

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

### 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. 2: 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. 3: 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

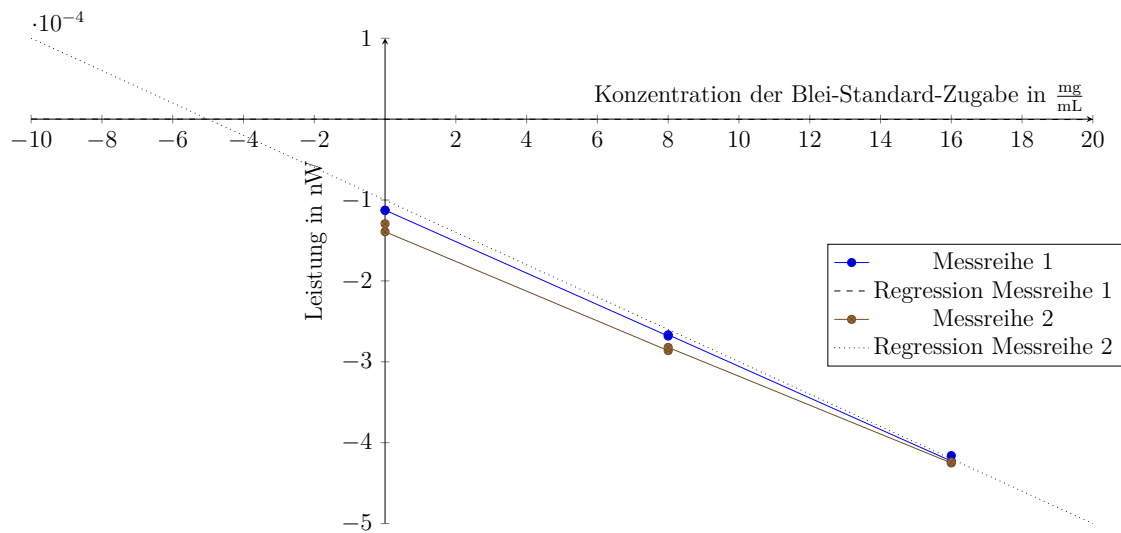


Abb. 4: Berechnete Leistungen in Abhängigkeit von der Konzentration der Blei-Standardzugabe (siehe Tab. 2 und Tab. 3)

===== 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

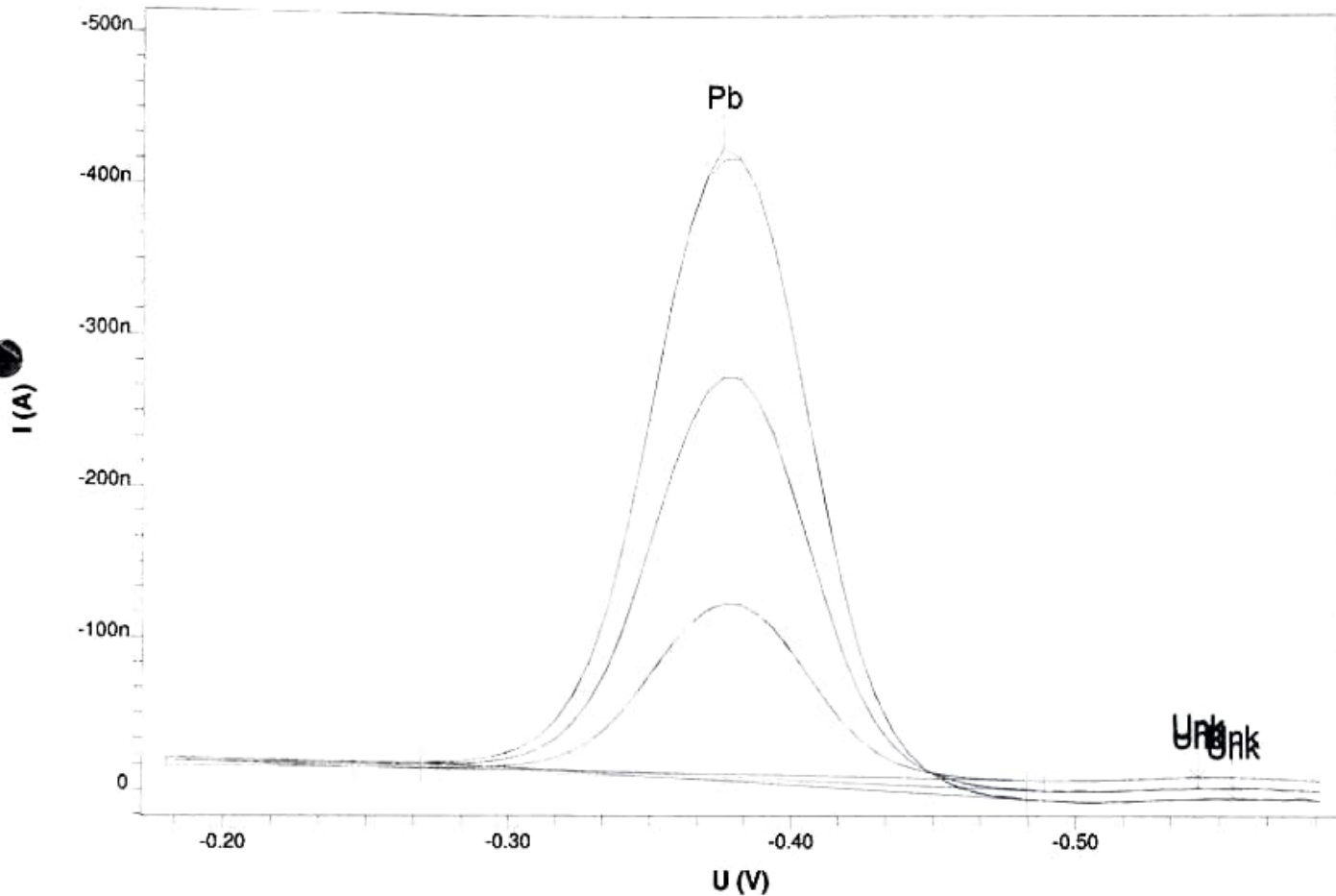
M1/1

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

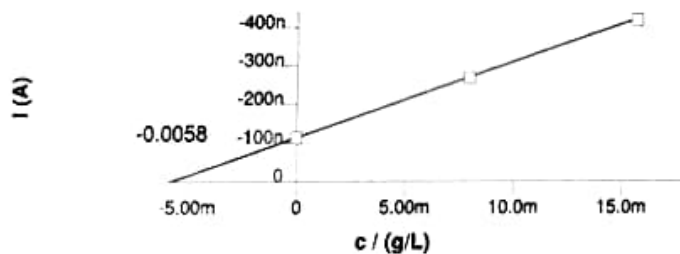
Determ. : 05181634_sample.dth		
Sample ID : sample		
Creator : ECO_DEFAULT	Date : 2020-05-18	Time: 16:34:30
Modified by : ---	Date :	Time:
User :	Date : 2020-05-18	Time: 16:46:04

-----

### 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 : --- 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)
-----	---------	-----------	--------------

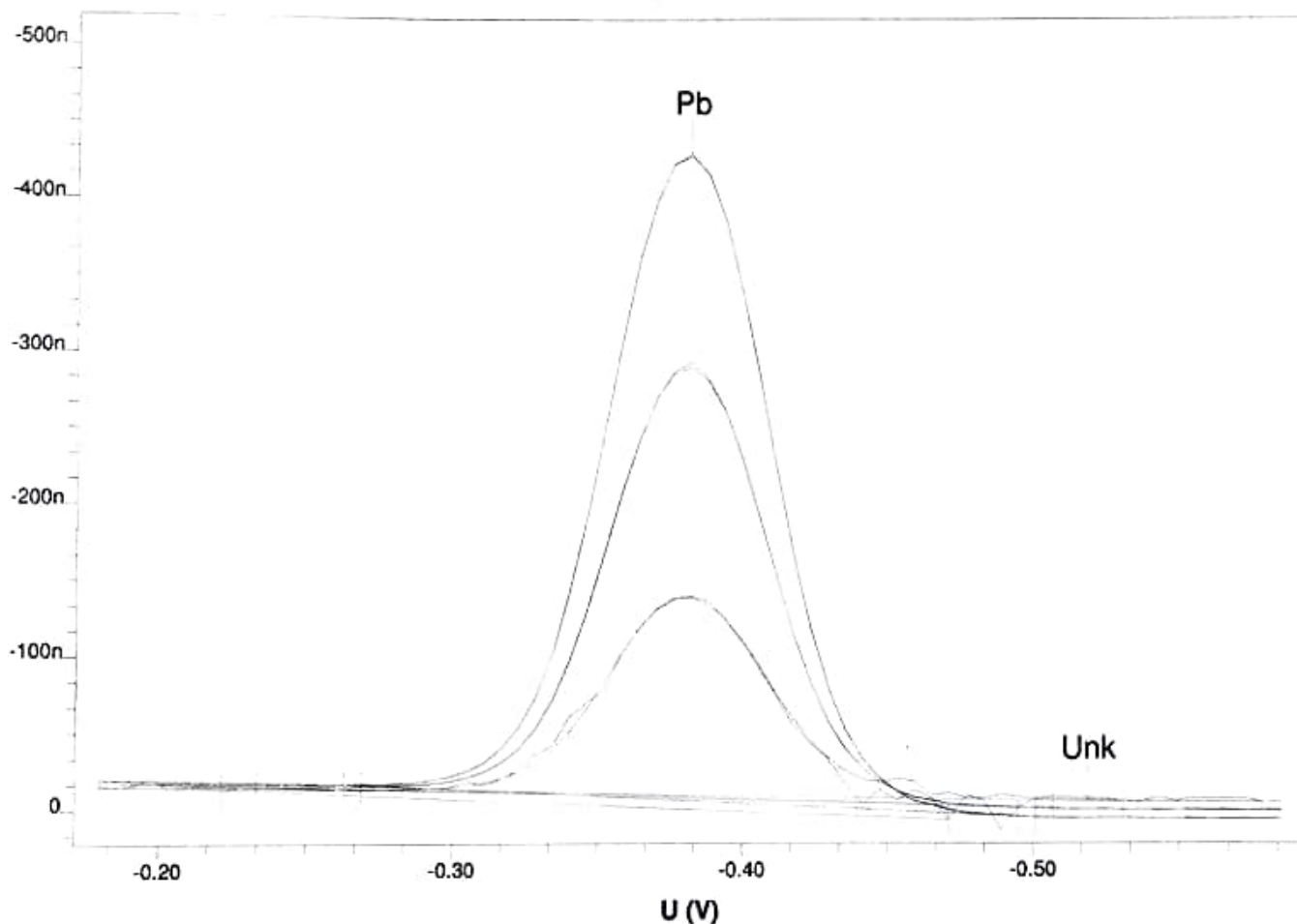
Final results	+/-	Res. dev.	%	Comments
---------------	-----	-----------	---	----------

Pb:				
Blei	=	0.007 g/L	0.000	4.357

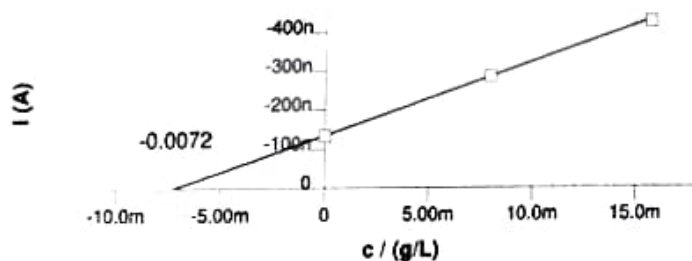
M2 / 1

===== 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  
 $c = 0.007 \text{ g/L}$   
 $\pm 0.000 \text{ g/L (4.36\%)}$



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