

Instrumentell-Analytisches Grundpraktikum

Anleitung zur Durchführung von Versuch 11:

Polarographie und Voltammetrie

1) Allgemeines zum Gerät	1
2) Polarographische Bestimmung von Vitamin C	4
3) Voltammetrische Bestimmung von Zn, Cd, Pb und Cu in Trinkwasserproben	9
4) Voltammetrische Bestimmung von Zn, Cd, Pb und Cu in Wein	13
offener Säureaufschluss	13
5) Voltammetrische Bestimmung von Ni in Wein	15

1) Allgemeines zum Gerät

Die Messungen werden mit Hilfe eines **797 VA Computrace** der Firma **Metrohm** durchgeführt.

Das Gerät arbeitet mit einer Dreielektrodenteknik. Hierdurch wird der Stromfluss zwischen Referenz- und Arbeitselektrode weitgehend unterbunden. Das bedeutet, der Strom fließt zwischen Arbeits- und Gegenelektrode. Die Referenzelektrode dient nur als Bezugspunkt für die Festlegung des Potentials der Arbeitselektrode.

Als Arbeitselektrode wird beim Praktikumsgerät eine Multi-Mode-Quecksilber-Elektrode verwendet. Als Gegenelektrode dient eine Pt-Elektrode. Eine Silber/Silberchlorid-Elektrode wird als Referenz genutzt.

Einschalten des Geräts

Zuerst wird der VA 797 angeschaltet. Der Hauptschalter befindet sich an der Geräterückseite. Zusätzlich muss die Stickstoff-Flasche am Hauptventil (nur da!) geöffnet werden. Dann wird der Computer gestartet. Die Anmeldung erfolgt unter dem Usernamen *Praktikum*. Das Passwort lautet ebenfalls *Praktikum* (auf Groß- und Klein-Schreibung achten!). Die Steuerung des Geräts erfolgt über die entsprechende VA 797-Software (Abbildung 1). Als Benutzername wird *Praktikum* eingegeben. Ein Passwort ist nicht erforderlich.

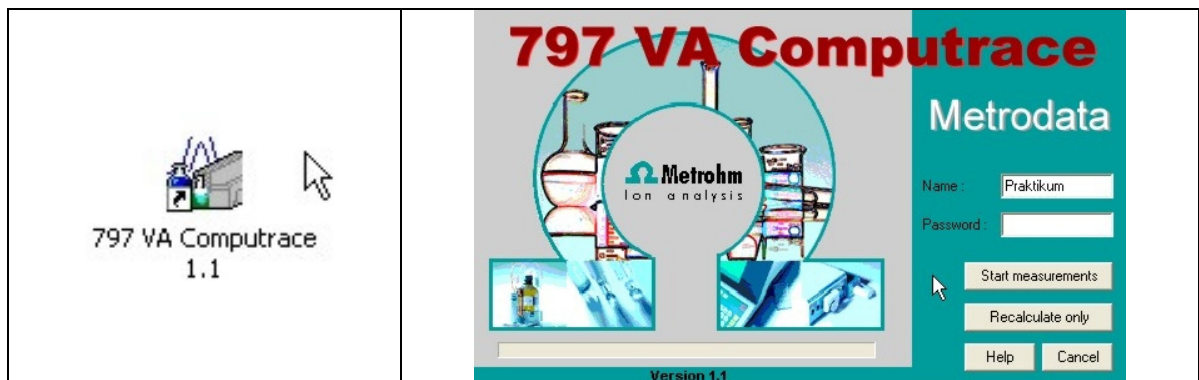


Abbildung 1: Starten der 797 VA Computrace Software

Messungen

Die Messungen werden im „*Determination Modus*“ ausgeführt (Abbildung 2, links). Die Messfenster werden unter „*Window*“ geöffnet (Abbildung 2, rechts). Genaue Parameter finden sich bei den einzelnen Anleitungen.

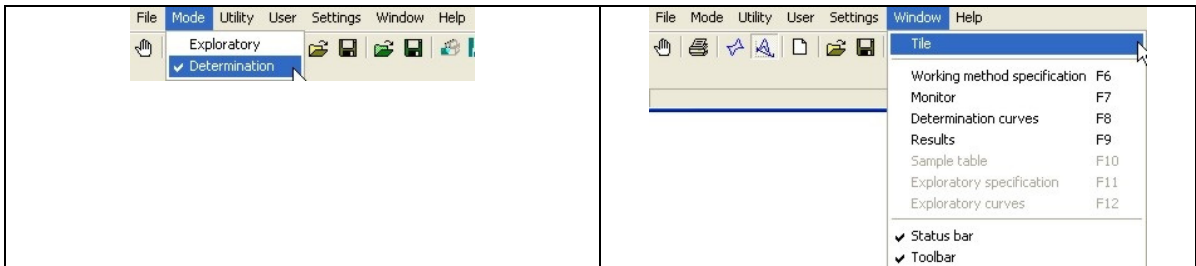


Abbildung 2: Grundeneinstellungen der 797 VA Computrace Software

Ausschalten des Geräts

Im Messgefäß werden etwa 20 ml Wasser (destilliert) und 2 ml Salpetersäure (2 mol/l) vorgelegt. Unter „*Utility*“ wird das Fenster „*Computrace control*“ geöffnet (Abbildung 3). Die Parameter werden wie in Abbildung 3, rechts gezeigt eingestellt. Man lässt etwa 2-3 min entgasen (*Purge* + *Stirrer/RDE*).

Rührer und Stickstoffstrom werden abgestellt und drei bis vier neue Tropfen Quecksilber aus der Kapillare gelassen (*New drop*). Dieses Vorgehen verhindert die Oxidation des Quecksilbers. Quecksilberoxide würden zur Verstopfung der Kapillare führen und diese unbrauchbar machen. Das Wasser im Messgefäß verhindert außerdem das Austrocknen der Referenzelektrode.

Die Software wird beendet und der Computer heruntergefahren. Der VA 797 kann dann am Hauptschalter ausgeschaltet werden. Die Stickstoff-Flasche wird am Hauptventil geschlossen.

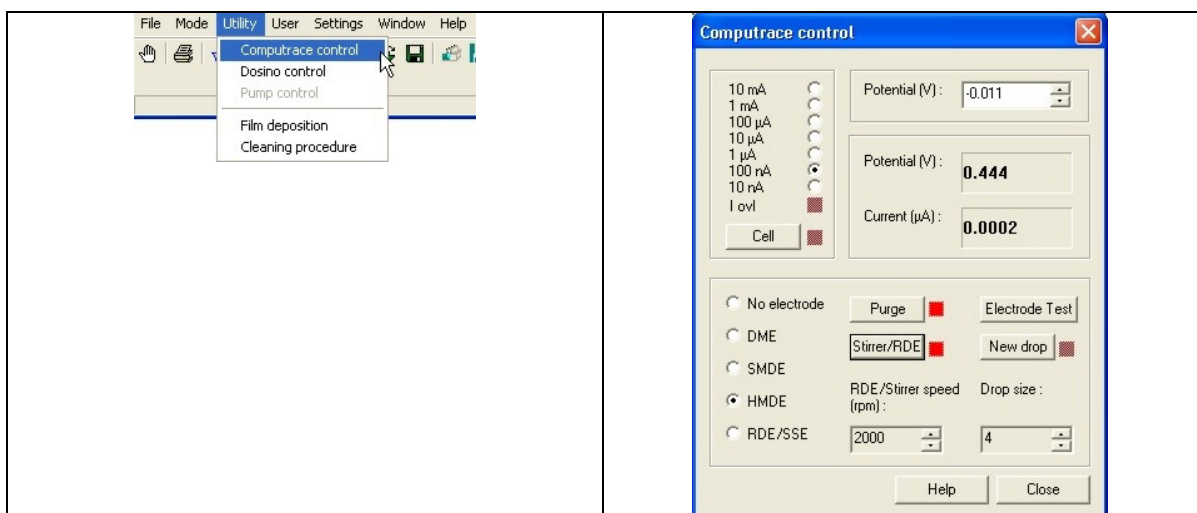


Abbildung 3: Vorbereitung zum Ausschalten des Geräts

2) Polarographische Bestimmung von Vitamin C

Aufgaben

Folgende Aufgaben sind durchzuführen (vergleiche hierzu auch das Skript zum Instrumentellen Analytischen Grundpraktikum)

- **Bestimmung Vitamin C in Saftgetränk:**
 - 1. nicht entgast
 - 2. entgaste Lösung
- **Bestimmung von Vitamin C in Obstsaft (z.B. Zitrone)**
- **Bestimmung von Vitamin C in Vitamin-Brausetablette**

Vorwort

Die Bestimmung von Vitamin C beruht auf der Oxidation von Ascorbinsäure zu Dehydroascorbinsäure (Abbildung 4).

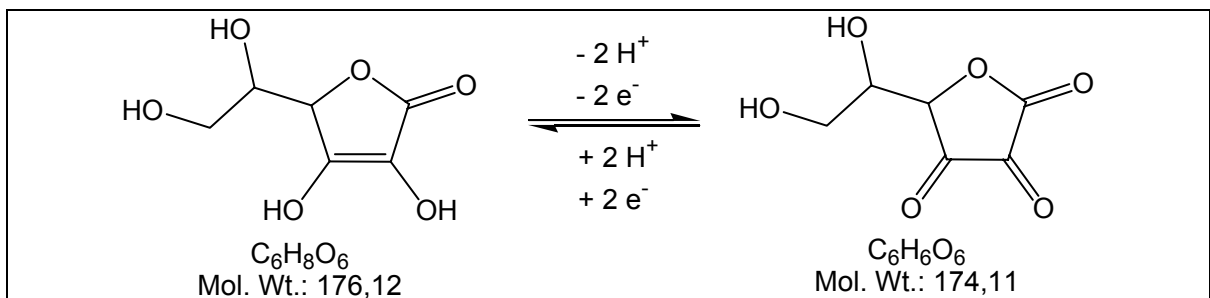


Abbildung 4: Oxidation von Ascorbinsäure zu Dehydroascorbinsäure

Wie aus Abbildung 4 ersichtlich wird, ist das Potential dieser Reaktion pH-abhängig. Bei unzureichender Pufferung kann sich daher der pH-Wert an der Elektrodenoberfläche durch die Oxidationsreaktion der Ascorbinsäure verschieben. Das führt zu einer Verbreiterung der Peaks. Dieser Gefahr wirkt man durch Anwendung eines Acetat-Puffers entgegen.

Reagenzien

<ul style="list-style-type: none"> • Acetatpufferlösung (pH 4.6) 0.1 mol/l 	0.1 mol (6.0 g) Essigsäure + 0.1 mol (8.2 g) Natriumacetat in 1 l Wasser
<ul style="list-style-type: none"> • Ascorbinsäure- Standardlösung 1.00 g/l 	0.100 g Ascorbinsäure in 100 ml Wasser, (täglich frisch ansetzen)

Probelösung

Es werden 0.3 bis 1 ml Vitamin-C-haltige Probelösungen verwendet. Die optimale Menge muss experimentell ermittelt werden. Sie hängt vom Vitamin-C-Gehalt der Probe ab. Als Probeflüssigkeit können fertige Säfte verwendet werden. Frisches ausgepresstes Obst ist nach Filtration ebenfalls geeignet (z.B. Zitronensaft). CO₂-haltige Getränke sollten vor Verwendung im Ultraschall-Bad entgast werden.

Bestimmungsmethode

Die Bestimmungsmethode wird entsprechend Abbildung 5 ausgewählt. Für die Bestimmung von Vitamin C wird die Bestimmungsmethode *Pr_VitC.mth* verwendet.

Die Einstellungen dieser Methode können unter „*Edit parameters*“ eingesehen werden (Abbildung 6).

Hier kann auch die Zeit der Entgasung eingestellt werden (*Initial purge time*).

Andere Parameter sollten nicht verändert werden!

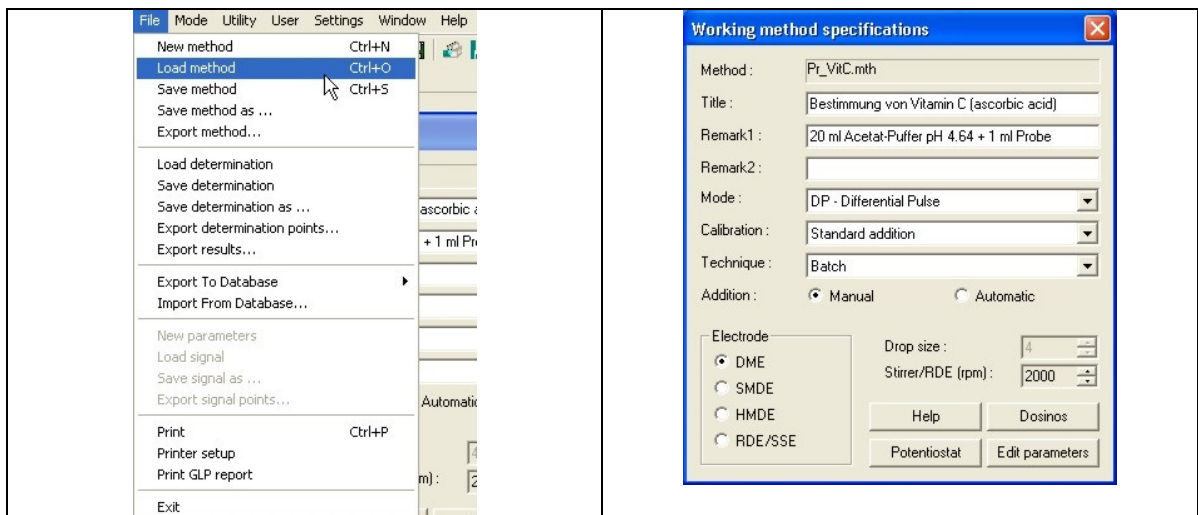


Abbildung 5: Auswahl der Bestimmungsmethode, Arbeitsmethode *Pr_VitC.mth*

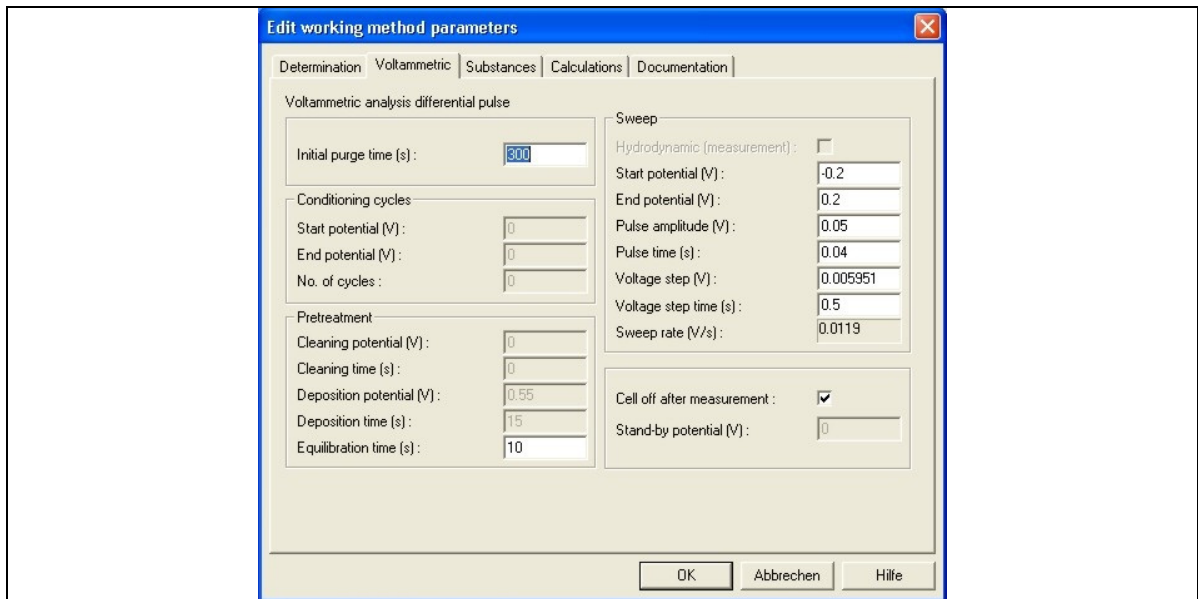


Abbildung 6: Arbeitsmethode *Pr_VitC.mth*: Einstellungsparameter

Durchführung:

Im Messgefäß werden 20 ml Acetat-Puffer (0.1 mol/l) und 1 ml Probe vorgelegt. Die Messung wird im Fenster „*Monitor*“ gestartet (Abbildung 7, links).

Es erscheint das Fenster „*Place Sample*“ (Abbildung 7, rechts). Hier werden ein Probenname (*Sample ID*) sowie die Probenmenge (*Sample amount*) eingegeben. Das Zellvolumen (*Cell volume*) setzt sich aus der Probenmenge und der verwendeten Menge Acetat-Puffer (also 20 + X ml) zusammen.

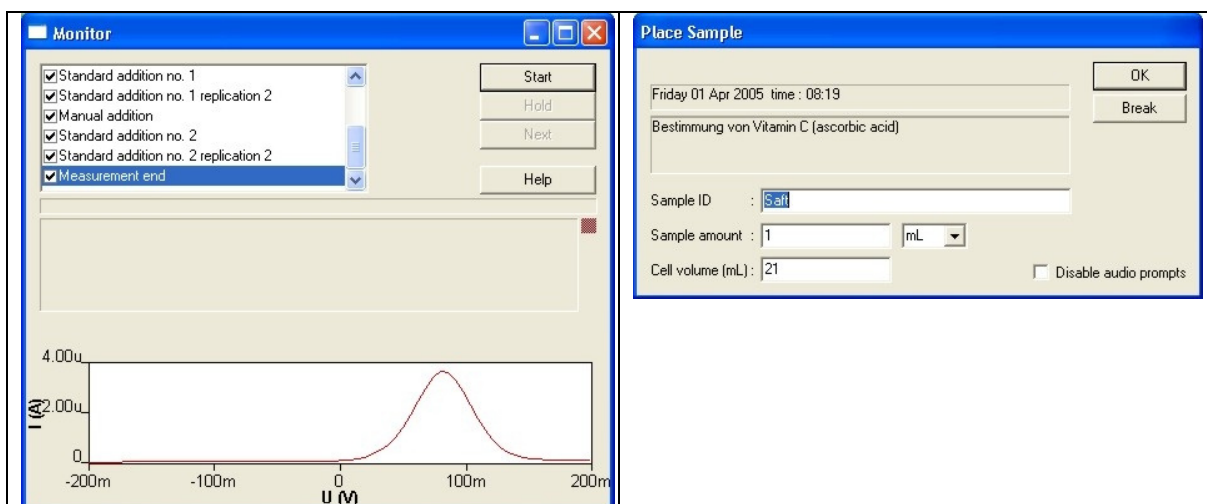


Abbildung 7: Starten der Messung (links), Eingabe des Probennamens und der Probenmenge (rechts)

Der Verlauf der Messung wird im Fenster „*Monitor*“ angezeigt.

Sobald das Fenster „*Manual additon*“ (Abbildung 8) erscheint wird die Vitamin-C-Standardlösung mit einer Eppendorf-Pipette zugegeben (0.30 ml). Diese wird noch einmal wiederholt (insgesamt zwei Standard-Additionen)

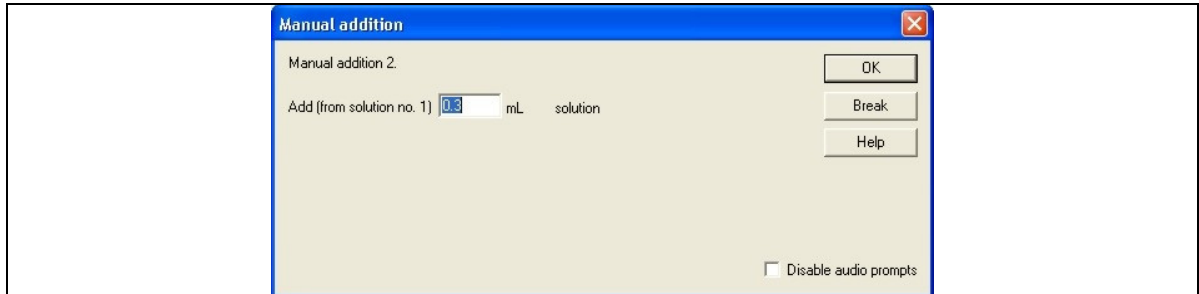


Abbildung 8: Aufforderung zur Zugabe der Vitamin-C-Standardlösung

Die aktuellen Messkurven und Auswertungen sind im Fenster „*Determination curves*“ aufgelistet (Abbildung 9). Die Messergebnisse werden ausgedruckt.

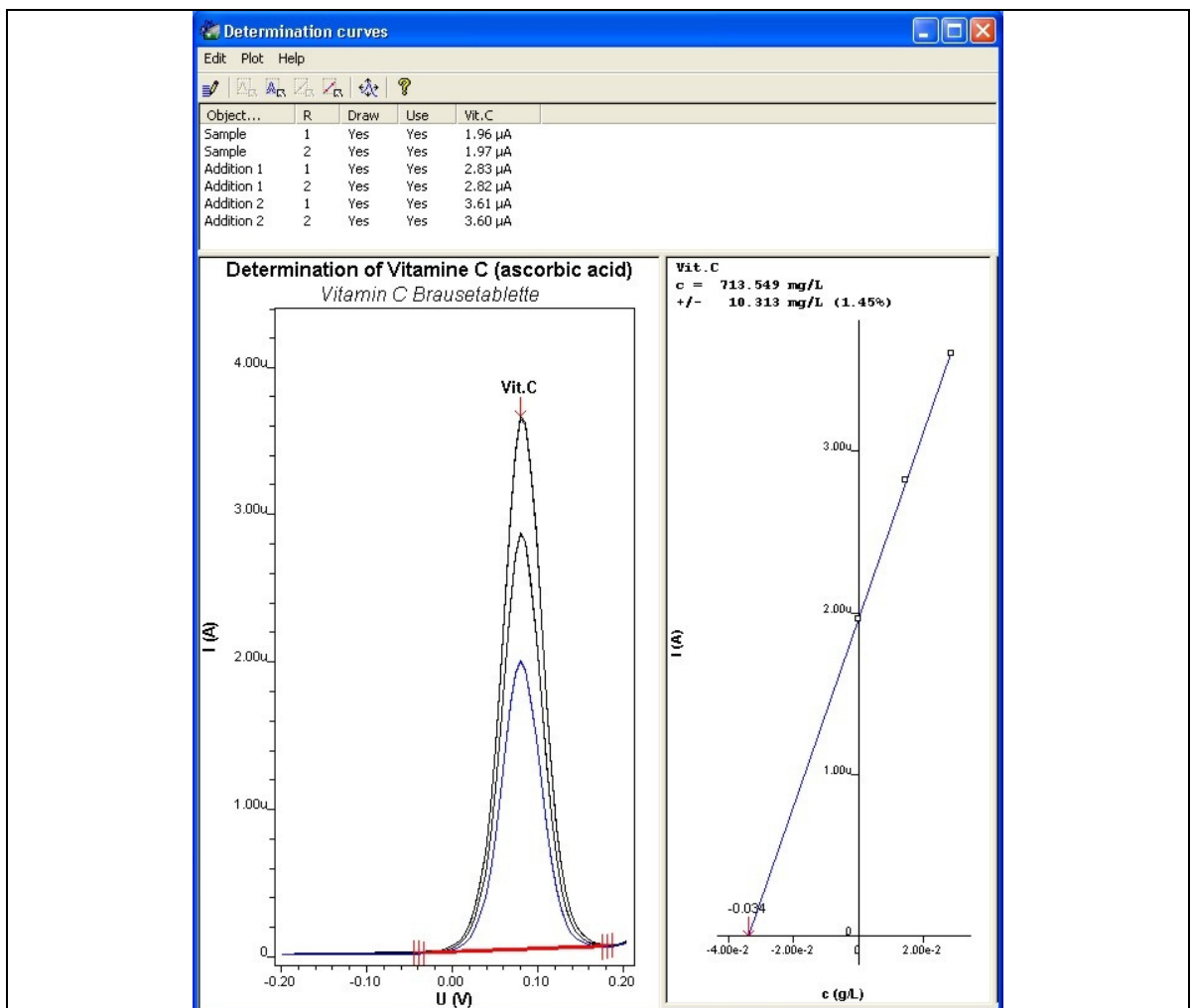


Abbildung 9: Fenster „*Determination curves*“

Anmerkungen

Für eine optimale Regressionskurve (geringe Unsicherheit) sollte die Konzentration der Standard-Addition der Konzentration der Probelösung in etwa entsprechen (gleiche Größenordnung). Prüfen Sie das bei den durchgeführten Messungen. Falls das nicht der Fall war, wiederholen Sie die Messungen mit einem angepassten Standard bzw. einer angepassten Probemenge.

3) Voltammetrische Bestimmung von Zn, Cd, Cu und Pb in Trinkwasserproben

Aufgaben

Folgende Aufgaben sind durchzuführen (vergleiche hierzu auch das Skript zum Instrumentell-Analytischen Grundpraktikum):

- **Bestimmung von Zn, Cd, Pb und Cu in Trinkwasser**
 - Blindprobe mit demin. Wasser
 - Blindprobe mit dest. Wasser
 - Bestimmung einer Trinkwasserprobe (Praktikums-Saal)
 - Bestimmung der Trinkwasserprobe für AAS

Vorwort

Spurenelemente können mit Hilfe der **Anodischen Stripping-Voltammetrie** bestimmt werden.

Die Anodische Stripping-Voltammetrie zählt zu den leistungsfähigsten Analysemethoden für die Analyse von Schwermetallen.

Die hohe Nachweisstärke wird durch einen der elektrochemischen Bestimmung vorgelagerten Anreicherungsschritt erreicht. An einer stationären Quecksilberelektrode (hängender Quecksilbertropfen, *HMDE*) wird das Metall reduziert und ein Amalgam gebildet. Im Bestimmungsschritt erfolgt die Rückoxidation (Abbildung 10).

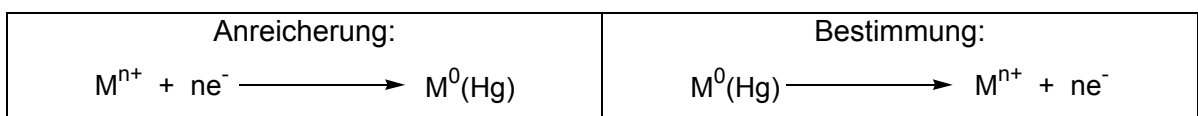


Abbildung 10: Prinzip der Stripping-Voltammetrie

Reagenzien

<ul style="list-style-type: none"> • Acetatpufferlösung (pH 4.6) 1.5 mol/l 	1.5 mol (90.0 g) Essigsäure + 1.5 mol (123.0 g) Natriumacetat in 1 l Wasser
<ul style="list-style-type: none"> • Zn, Cd, Pb, Cu- Standardlösung 	Cu: 20 mg/l <i>Diese Konzentrationen sind als Vorschlag anzusehen. Die ideale Zusammensetzung muss aus Vorversuchen ermittelt werden</i> Zn: 20 mg/l Pb: 2 mg/l Cd: 2 mg/l

Probelösung

20.0 ml Probe werden im Messgefäß mit 1.0 ml Acetat-Puffer (1.5 mol/l) versetzt.

Bestimmungsmethode

Es wird die Bestimmungsmethode *Pr_Trinkwasser.mth* verwendet. Die Auswahl erfolgt wie in Abbildung 5 beschrieben.

Die Arbeitsmethode sowie die Einstellungsparameter sind in Abbildung 11 gezeigt.

Im Fenster „*Edit working method parameters*“ unter „*Voltammetric*“ werden die Konzentrationen der Standardlösung eingegeben

The image shows two screenshots of a software interface for electrochemical analysis.

Top Left: Working method specifications

- Method: Pr_Trinkwasser.mth
- Title: Bestimmung von Zn, Cd, Pb, Cu in Leitungswass
- Remark1: 20 mL Probe + 1 mL Acetat-Puffer (1.5 mol/l)
- Remark2:
- Mode: DP - Differential Pulse
- Calibration: Standard addition
- Technique: Batch
- Addition: Manual Automatic
- Electrode:
 - DME
 - SMDE
 - HMDE
 - RDE/SSE
- Drop size: 4
- Stirrer/RDE (rpm): 2000
- Buttons: Help, Dosinos, Potentiostat, Edit parameters

Top Right: Edit working method parameters (Voltammetric)

- Determination: Voltammetric
- Substances: Calculations | Documentation
- Voltammetric analysis differential pulse
- Initial purge time (s): 300
- Conditioning cycles:
 - Start potential (V): 0
 - End potential (V): 0
 - No. of cycles: 0
- Pretreatment:
 - Cleaning potential (V): 0
 - Cleaning time (s): 0
 - Deposition potential (V): -1.15
 - Deposition time (s): 90
 - Equilibration time (s): 10
- Sweep:
 - Hydrodynamic (measurement):
 - Start potential (V): -1.15
 - End potential (V): 0.0499
 - Pulse amplitude (V): 0.05005
 - Pulse time (s): 0.04
 - Voltage step (V): 0.005951
 - Voltage step time (s): 0.1
 - Sweep rate (V/s): 0.0595
- Cell off after measurement:
- Stand-by potential (V): 0
- Buttons: OK, Abbrechen, Hilfe

Bottom Right: Edit working method parameters (Standard solution)

Substance	Peak pos. +/- (V)	Peak width (V)	Bsh.	No.	Conc.	Unit	Volume (mL)
<input checked="" type="checkbox"/> Zn	-0.98	0.05	...	1	20	mg/L	0.1
<input checked="" type="checkbox"/> Cd	-0.56	0.05	...	1	2	mg/L	
<input checked="" type="checkbox"/> Pb	-0.38	0.05	...	1	2	mg/L	
<input checked="" type="checkbox"/> Cu	0.03	0.05	...	1	20	mg/L	
<input type="checkbox"/>	0	0.03	...	0	0	g/L	
<input type="checkbox"/>	0	0.03	...	0	0	g/L	
<input type="checkbox"/>	0	0.03	...	0	0	g/L	
<input type="checkbox"/>	0	0.03	...	0	0	g/L	

Regression technique: Linear Regression
 Peak evaluation: Height
 Smooth factor (1..6): 4
 Minimum peak width (V.steps): 5
 Minimum peak height (A): 1e-010
 Eliminate spikes:
 Reverse sweep:
 Reverse peaks:
 Buttons: OK, Abbrechen, Hilfe

Abbildung 11: Arbeitsmethode *Pr_Trinkwasser.mth*, Einstellungsparameter, Eingabe der Konzentrationen

Durchführung:

Im Messgefäß werden 20.0 ml Wasser-Probe und 1.0 ml Acetat-Puffer (1.5 mol/l) vorgelegt. Die Messung wird wie oben beschrieben durchgeführt. Es werden bei dieser Messung 0.1 ml Standardlösung benötigt (Abbildung 12).

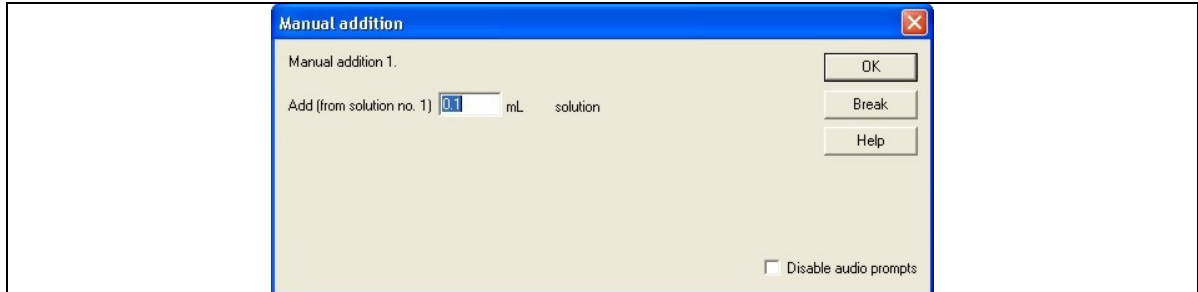


Abbildung 12: Aufforderung zur Zugabe von 0.1 ml Standardlösung

Ergebnisse:

Die aktuellen Messkurven und Auswertungen sind im Fenster „*Determination curves*“ aufgelistet (Abbildung 13) Die Messergebnisse werden ausgedruckt.

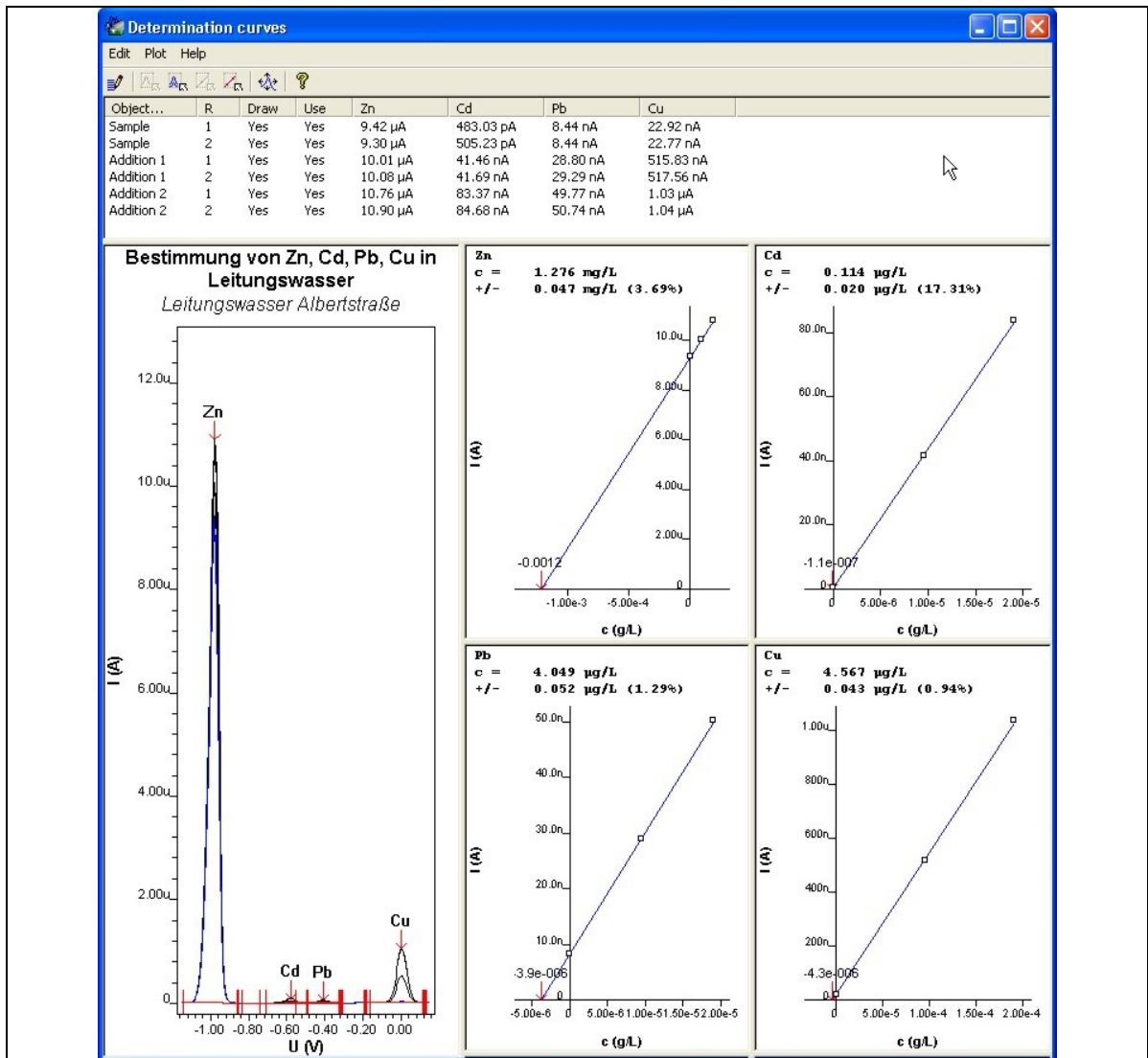


Abbildung 13: Messergebnisse der Zn, Cd, Pb, Cu- Bestimmung

Zum Vergleich die Richtwerte der Trinkwasserverordnung:

- Zn: 5 mg/l
- Cd: 5 μ g/l
- Pb: 40 μ g/l
- Cu: 3 mg/l

Anmerkungen

Für eine optimale Regressionskurve (geringe Unsicherheit) sollte die Konzentration der Standard-Addition der Konzentration der Probelösung in etwa entsprechen (gleiche Größenordnung). Prüfen Sie das bei den durchgeführten Messungen. Falls das nicht der Fall war, wiederholen Sie die Messungen mit einem angepassten Standard. Begründen Sie die Auswahl der Konzentrationen für ihre Standardlösung. Machen Sie sich mögliche Fehlerquellen bewusst und diskutieren Sie diese im Protokoll.

4) Voltammetrische Bestimmung von Zn, Cd, Cu und Pb in Wein

Aufgaben

Folgende Aufgaben sind durchzuführen (vergleiche hierzu auch das Skript zum Instrumentellen Analytischen Grundpraktikum):

- **Bestimmung von Zn, Cd, Pb und Cu in Wein**
 - pH-Wert und O₂-Einfluß: Messung Wasser + H₂SO₄ + H₂O₂
 - Blindprobe: Reagenzlösung + H₂SO₄
 - in Wein ohne Aufschluss
 - in Wein nach Aufschluss

Vorwort

Spurenelemente können im Wein ebenfalls mit der **Anodischen Stripping-Voltammetrie** bestimmt werden. Bei der quantitativen Bestimmung von Spurenelementen in natürlichen Proben spielt die Probenmatrix eine herausragende Rolle:

Organische Verbindungen können Metall-Ionen komplexieren (maskieren) und damit der Bestimmung entziehen.

Die Proben müssen daher geeignet vorbehandelt werden.

Probenvorbereitung/Probenaufschluss

Im Praktikum wird die Weinprobe mit Hilfe von Schwefelsäure-H₂O₂ aufgeschlossen:

In einem 250 ml Enghalskolben mit Rührfisch werden 50.0 ml Wein vorgelegt und mit 2.0 ml H₂SO₄ (p.a. Qualität) versetzt. Man erhitzt 15 min bei 170 °C Badtemperatur. Es werden etwa 4 ml (2 Pipetten) H₂O₂ 30 % (p.a. Qualität) zugegeben. Man lässt weitere 10 min bei 170 °C Rühren. Man gibt noch 3x im Abstand von 10 min jeweils 4 ml H₂O₂ hinzu. Anschließend lässt man weitere 2.5 h bei 170 °C Rühren um alles H₂O₂ zu Vernichten.

Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Aufschlusslösung in ein 50 ml Messkolben überführt und mit destilliertem (NICHT demineralisiertem!!!!) Wasser aufgefüllt.

Für die Blindwertbestimmung wird eine entsprechende Probe mit destilliertem Wasser angesetzt.

Reagenzien

<ul style="list-style-type: none"> Grundelektrolyt-Puffer-Lösung 	0.25 mol NaCl + 0.25 mol Essigsäure + 0.25 mol Natriumacetat in 1 l Wasser
<ul style="list-style-type: none"> Zn, Cd, Pb, Cu-Standardlösung 	Cu: 20 mg/l Zn: 20 mg/l Pb: 2 mg/l Cd: 2 mg/l <i>Diese Konzentrationen sind als Vorschlag anzusehen. Die ideale Zusammensetzung muss aus Vorversuchen ermittelt werden</i>

Bestimmungsmethode

Es wird die Bestimmungsmethode *Pr_WEIN Zn Cd Pb Cu.mth* verwendet. Die Auswahl erfolgt wie in Abbildung 5 beschrieben.

Die Arbeitsmethode sowie die Einstellungsparameter sind in Abbildung 14 gezeigt.

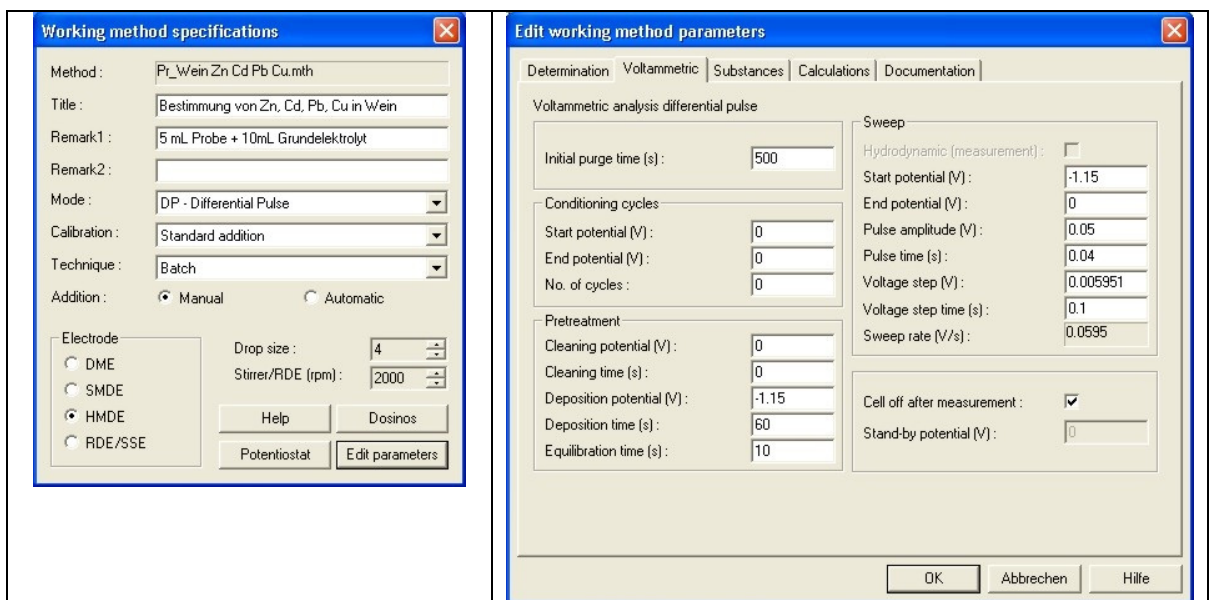


Abbildung 14: Arbeitsmethode *Pr_Wein Zn Cd Pb Cu .mth*, Einstellungsparameter

Durchführung:

Im Messgefäß werden 5.0 ml Wein-Probe und 10.0 ml Grundelektrolyt vorgelegt. Die Messung wird wie oben beschrieben durchgeführt. Es werden bei dieser Messung 2 x 0.05 ml Standard-Lösung benötigt.

Ergebnisse:

Das aktuellen Messkurven und Auswertungen werden im Fenster „*Determination curves*“ aufgelistet (entsprechend Abbildung 13). Die Messergebnisse werden ausgedruckt.

5) Voltammetrische Bestimmung von Nickel in Wein

Aufgaben

Folgende Aufgaben sind durchzuführen (vergleiche hierzu auch das Skript zum Instrumentell-Analytischen Grundpraktikum):

- **Bestimmung von Nickel im Wein**
 - ohne Dimethylglyoxim
 - mit Dimethylglyoxim

Vorwort

Eine Erweiterung der Anodischen Stripping-Voltammetrie stellt die **Adsorptive Stripping-Voltammetrie** dar. Mit Hilfe eines geeigneten Liganden werden die zu bestimmenden Metallionen zu Komplexen umgesetzt, die an der Hg-Elektrode adsorbiert und damit angereichert werden können. Die elektrochemische Bestimmung von Nickel und Cobalt im Spurenbereich wurde erst durch diese Methode ermöglicht, da in beiden Fällen eine kathodische Anreicherung wegen irreversibler Elektrodenprozesse nicht möglich ist.

Probenvorbereitung/Probenaufschluss

Es wird eine aufgeschlossene Weinprobe verwendet (Probe aus der Bestimmung von Zn, Cd, Pb, Cu). Die Blindwert-Probe wird ebenfalls untersucht.

Reagenzien

• Ammoniak-Puffer-Lösung pH 9.5	3 mol/l Ammoniak 1 mol/l HCl
• Ni-Standardlösung	Ni: 1 mg/l (<i>gegebenenfalls anpassen!</i>)
• DMG-Lösung 0.01 mol/l	0.116 g Dimethylglyoxim in 100 ml Ethanol (p.a.)

Bestimmungsmethode

Es wird die Bestimmungsmethode *Pr_WEIN Ni.mth* verwendet (Abbildung 15). Die Auswahl erfolgt wie in Abbildung 5 beschrieben.

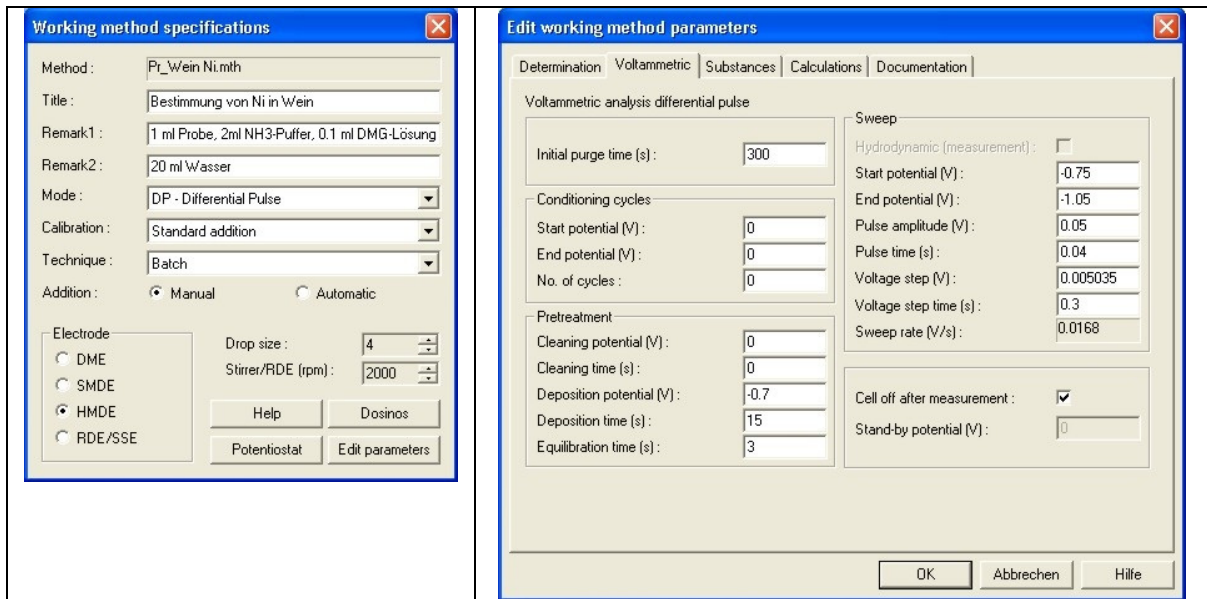


Abbildung 15: Arbeitsmethode *Pr_Wein Ni.mth*, Einstellungsparameter

Durchführung:

Im Messgefäß werden 1.0 ml Wein-Probe und 2 ml Ammoniak-Puffer vorgelegt. Man gibt 20 ml Wasser und 0.100 ml DMG Lösung zu. Die Messung wird wie oben beschrieben durchgeführt. Es werden bei dieser Messung 2 x 0.100 ml Standardlösung benötigt. Der Versuch wird einmal ohne und einmal mit DMG-Lösung durchgeführt.

Ergebnisse:

Das aktuelle Messkurven und Auswertungen werden im Fenster „*Determination curves*“ aufgelistet (entsprechend Abbildung 13). Die Messergebnisse werden ausgedruckt.