

Application Note AN-SENS-002

Nachweis von Schwermetallen mit der Differential-Puls-Voltammetrie

Ein voltammetrischer Ansatz zur quantitativen Analyse von Schwermetallionen mit INTELLO und NOVA

Die Verunreinigung durch Schwermetalle stellt ein erhebliches Problem für die Umwelt und die Gesundheit dar und erfordert zuverlässige Analyseverfahren für den Nachweis. Die Differential-Puls-Voltammetrie (DPV) ist eine weit verbreitete elektrochemische Methode zur empfindlichen und selektiven Quantifizierung von Schwermetallionen. Diese Application Note beschreibt die Prinzipien der DPV, ihre Vorteile gegenüber anderen elektroanalytischen Techniken und ihre Anwendung zum Nachweis von Schwermetallen in wässrigen Proben. Es werden experimentelle Parameter, die Elektrodenauswahl und das Standardadditionsverfahren erörtert, zusammen mit repräsentativen Ergebnissen, die die Wirksamkeit der Methode demonstrieren.

EINFÜHRUNG

DPV ist neben der Square Wave Voltammetry (SWV), die bereits in AN-SENS-001 vorgestellt wurde, ein weiteres Beispiel für eine gepulste Voltammetrietechnik. Die *DPV* wurde tatsächlich zuerst entwickelt und wird oft mit dem Bereich der *Polarographie* in Verbindung gebracht. Diese gepulste Voltammetrietechnik wird in der Regel mit einer tropfenden Quecksilberelektrode verwendet, obwohl das allgemeine Prinzip auch auf statische Elektroden angewendet werden kann. Bei der *DPV* wird am Ende jeder Potentialstufe (*step height*) einer *Staircase-Linear-Sweep-Voltammetrie (LSV)*-Bestimmung ein kurzer Potential-Puls mit konstanter Höhe überlagert (Abbildung 1). Während des Experiments wird der Strom an zwei Punkten abgetastet: vor (*i1*) und nach (*i2*) dem Puls. Die Differenz (*i1 - i2*) vs. das Potential ist das Signal, das in der *DPV* aufgezeichnet wird. Manchmal wird *i1* als *Basisstrom* und *i2* als *Pulsstrom* bezeichnet.

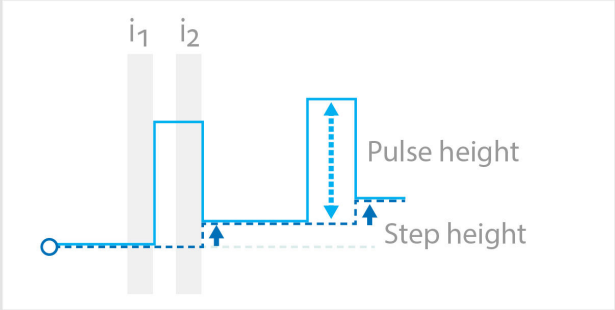


Abbildung 1. Typische DPV-Wellenform für die Vorwärtsrichtung (z. B. von 0 bis 1 V).

Wie bei der *SWV* ermöglicht dieser Ansatz die Trennung von *Faradayschem* und *kapazitivem Strom*, wodurch die *Empfindlichkeit* der Technik im Vergleich zur normalen *Staircase-Voltammetrie* erhöht wird. In *INTELLO* können die Signale *i1* und *i2* optional auf der Registerkarte *Signals* des Befehls *DPV* ausgewählt werden. In *NOVA* können auf der gleichen Registerkarte benutzerdefinierte Diagramme für beide Signale erstellt werden.

Die Wellenform wird durch die *Pulshöhe (ΔE)* und die Höhe der *Potentialstufe (ΔEs)* charakterisiert. Die *Scanrate* wird nur durch die *Stufenhöhe* und die *Stufendauer (step duration)* der zugrunde liegenden *LSV* bestimmt. Die *Pulsdauer* sollte nicht länger als die *Stufendauer* eingestellt werden, um *Artefakte* zu vermeiden. Typische Werte für die *Stufe* liegen bei etwa *100–500 ms* und für den *Puls* bei etwa *50 ms*. Im Vergleich zur *SWV* gilt die *DPV* als weniger geeignet für ein breiteres Spektrum von Systemen, was auf die *Interferenz durch Sauerstoff* und die für die *DPV* erforderlichen *langsameren Scanraten* zurückzuführen ist. In einigen Fällen können *eng beieinander liegende Peaks* besser getrennt werden, und die *Peaks* sind im Allgemeinen *schärfer*. Das folgende Beispiel zeigt eine typische *DPV-Messung*, die mit einem *PGSTAT302N* und dem *663 VA-Stand* von *Metrohm* durchgeführt wurde, wobei dieselbe Messung auch mit dem *Nachfolgegerät*, dem *VIONIC-System*, möglich ist.

PROBE UND EXPERIMENTELLE DETAILS

Für diese Studie wurde ein PGSTAT302N in Verbindung mit einem 663 VA-Stand (2.663.0020) von Metrohm verwendet. Die Arbeitselektrode (WE) war eine Multi-Mode-Elektrode pro (6.1246.120) in der Konfiguration Hanging Mercury Drop Electrode (HMDE). Die Referenzelektrode (RE) war eine Double-Junction-Ag/AgCl-Referenzelektrode (6.0728.120). Alle in dieser Application Note erwähnten Potentialwerte beziehen sich auf das Potential dieser Elektrode. Der Elektrolyt bestand aus 10 mL H2O + 0,5 mL Acetatpuffer, hergestellt aus 1 mol/L Ammoniumacetat + 1 mol/L Essigsäure.

Die Konzentration der Schwermetallionen wurde durch zwei Standardadditionen quantifiziert. Für die erste Zugabe setzte sich die Lösung wie folgt zusammen: 10 mL H2O, 500 µL Acetatpuffer, 100 µL Pb-Standardlösung (1 mg/L) und 100 µL Cd-Standardlösung (1 mg/L). Für die zweite Zugabe setzte sich die Lösung wie folgt zusammen: 10 mL H2O, 500 µL Acetatpuffer, 200 µL Pb-Standardlösung (1 mg/L) und 200 µL Cd-Standardlösung (1 mg/L).

Jede Messung bestand aus einem Vorkonditionierungsschritt der Hg-Elektrode, bei dem Stickstoff in die gerührte Messlösung eingeleitet und ein neuer Hg-Tropfen gebildet wurde. Dann wurde ein Reduktionspotential von -0,9 V am Hg-Tropfen angelegt, um die Pb- und Cd-Kationen an der Hg-Tropfenoberfläche unter Rühren zu reduzieren und im Tropfen anzureichern. Danach wurde der Rührer ausgeschaltet und die DPV-Messung durchgeführt, indem durch einen positiven Potentialverlauf das zuvor angereicherte Pb und Cd oxidiert wurde. Die DPV-Messung wurde zweimal wiederholt.

Die Peakhöhen wurden aus dem Diagramm Strom vs. Potential der drei experimentellen Durchläufe (d. h. Probe, Probe mit erster Standardzugabe und Probe mit zweiter Standardzugabe) ermittelt. Sowohl für Pb als auch für Cd wurden zusätzlich Diagramme hinsichtlich der Peakhöhe in Abhängigkeit zur Analytkonzentration erstellt. Die Analytkonzentration in der Probe kann aus dem Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der x-Achse berechnet werden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Abbildung 2 zeigt die Voltammogramme, die sich aus der DPV der Probe und den beiden Standardadditionen ergeben.

Der Peak, der auf die Pb2+-Oxidation zurückzuführen ist, erscheint bei –0,40 V, und der Peak, der auf die Oxidation von Cd2+ zurückzuführen ist, erscheint bei –0,58 V. Wie erwartet, nehmen die Peakhöhen nach jeder Standardzugabe zu.

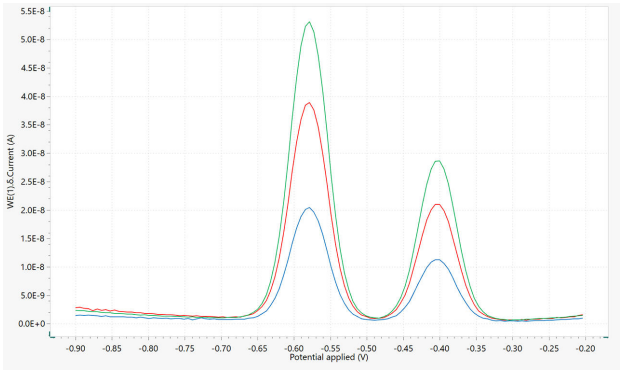


Abbildung 2. Diagramm der Differential-Puls-Voltammetrie: Probe ohne Standardaddition (in Blau), Probe mit der ersten Standardaddition (in Rot) und Probe mit der zweiten Standardaddition (in Grün).

Abbildung 3 und Abbildung 4 zeigen die Höhen der Pb- und Cd-Peaks in Abhängigkeit zur Konzentration von Pb bzw. Cd.

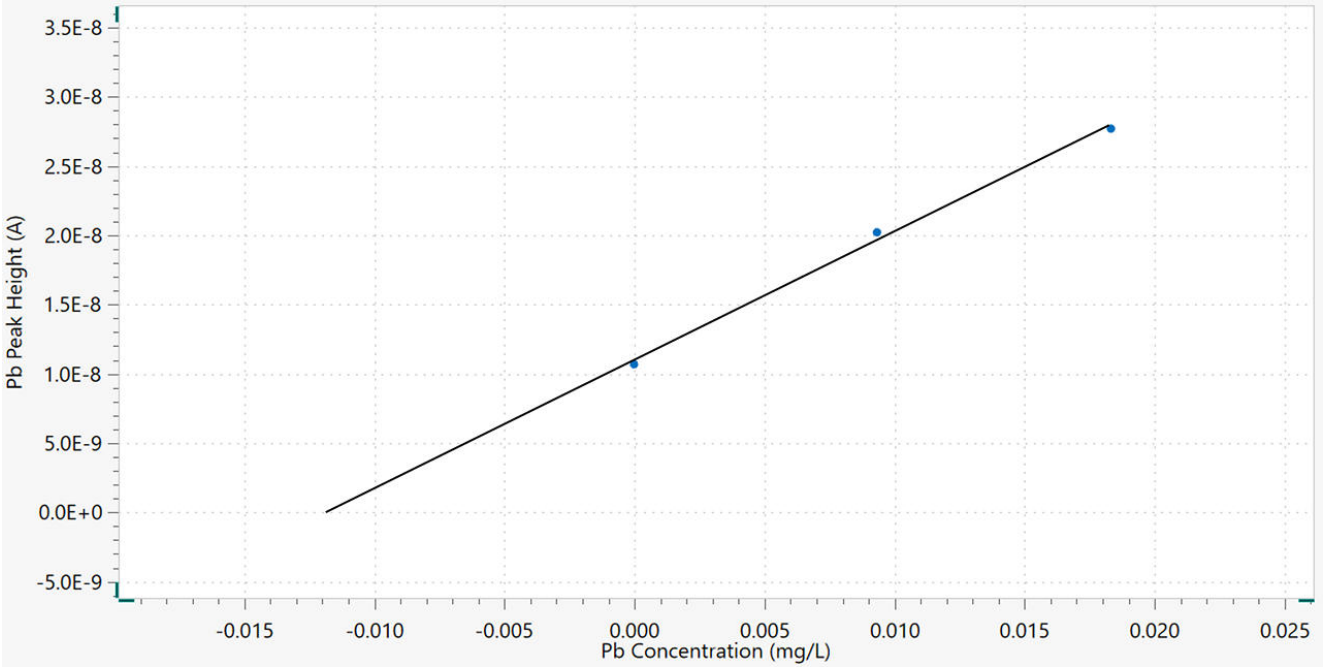


Abbildung 3. Pb-Peakhöhe vs. Pb-Konzentration. Die Regressionsgerade wird in Schwarz angezeigt.

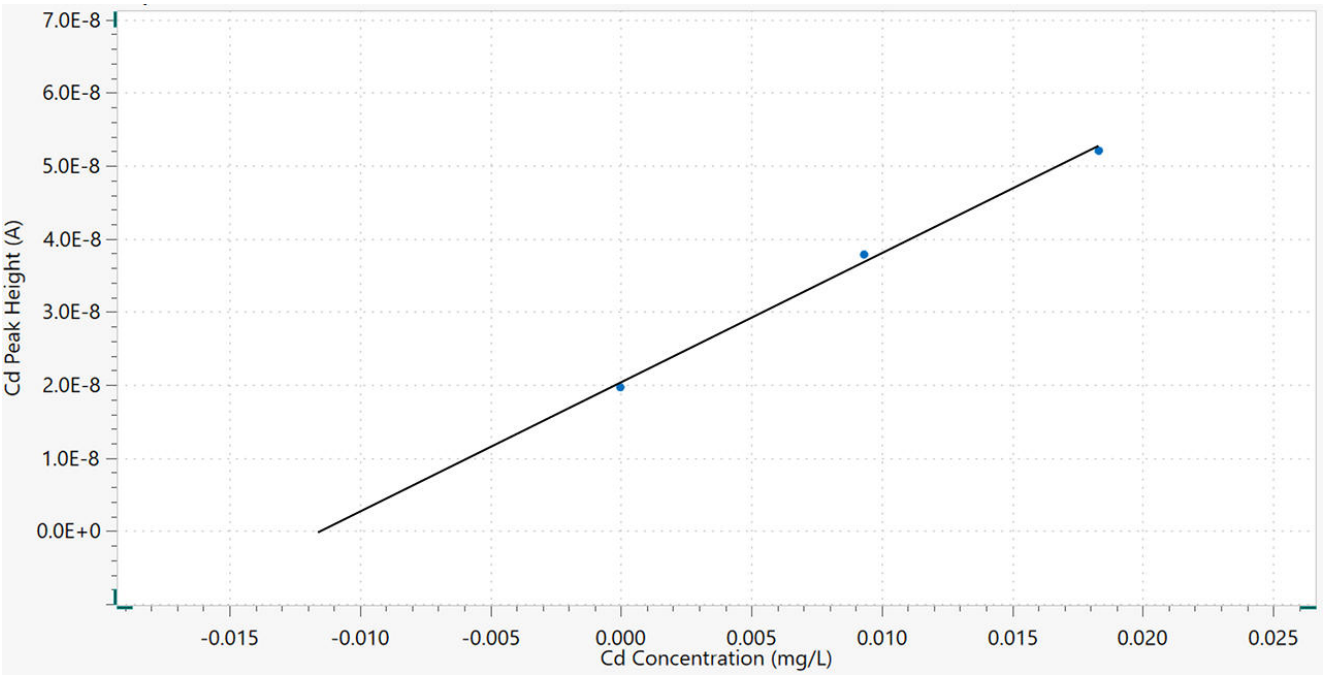


Abbildung 4. Cd-Peakhöhe vs. Cd-Konzentration. Die Regressionsgerade wird in Schwarz angezeigt.

In den Diagrammen von Abbildung 3 und Abbildung 4 ist eine Regressionsgerade eingezeichnet. Der Schnittpunkt mit der x-Achse (also bei der Peakhöhe Null) ist die Analytkonzentration Cs (µg/L) im Messgefäß. Die Konzentration C (µg/L) des Analyten in der Probe ergibt sich aus folgender Formel:

$$C = \left| -C_s \cdot \frac{V_{cell}}{V_{sample}} \right|$$

Gleichung 1.

Dabei ist V_{cell} (L) das Gesamtvolumen – bestehend aus Probe, Elektrolyt und Wasser – und V_{sample} (L) das Volumen der Probe.
Im obigen Beispiel betrug das Probenvolumen V_{sample} (mL) = 10,2 und das Zellvolumen V_{cell} (mL) = 10,7. Die Analytkonzentration im Messgefäß betrug für Blei $C_{s,Pb}$ (µg/L) = 11,83 und für Cadmium $C_{s,Cd}$ (µg/L) = 11,46.
Gemäß Gleichung 1 ergibt sich daraus eine Pb-Konzentration von 12,41 µg/L und eine Cd-Konzentration von 12,04 µg/L.

ANMERKUNGEN

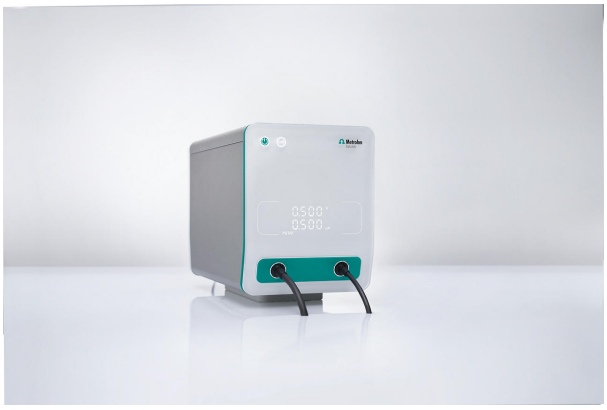
Wenn Ergebnisse, die mit anderen Metrohm-Geräten (z.B. VA Computrace, VIVA, Portable VA Analyzer) erzielt wurden, mit Ergebnissen verglichen werden, die mit dem Metrohm 663 VA-Stand in Kombination mit NOVA erzielt wurden, können leichte Unterschiede auftreten. Der Grund dafür ist, dass die in den Metrohm-Softwaretools integrierten Berechnungen komplex sind und sich geringfügig unterscheiden können.

So kann die Metrohm VA Computrace Software beispielsweise die zusätzliche Verdünnung durch jede Standardzugabe korrigieren. Wenn das Volumen des zugegebenen Standards klein ist, ist der Unterschied vernachlässigbar, aber bei höheren Volumina kann er signifikant sein. Bitte kontaktieren Sie uns, wenn Sie Unterstützung bei der Auswahl des für Ihre Anwendung am besten geeigneten Messgeräts benötigen.

CONTACT

Metrohm Schweiz AG
Industriestrasse 13
4800 Zofingen
info@metrohm.ch

KONFIGURATION



VIONIC

VIONIC ist unser Potentiostat/Galvanostat der neuesten Generation, der mit der neuen Software INTELLO von Autolab ausgestattet ist.

VIONIC bietet die **am vielseitigsten kombinierten Spezifikationen aller Einzelgeräte**, die derzeit auf dem Markt sind.

- Ausgangsspannung: ±50 V
- Standardstrom: ±6 A
- EIS-Frequenz: bis zu 10 MHz
- Probennahmeintervall: bis zu 1 µs

Im Preis für den VIONIC sind auch Funktionen enthalten, die bei den meisten anderen Geräten normalerweise mit zusätzlichen Kosten verbunden sind:

- Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)
- 4 Floating Modi (bei geerdeten Proben oder Messzellen)
- Zweite Messelektrode (S2)
- Analoger Scan



663 VA Stand für Metrohm Autolab Potentiostaten

Der 663 VA Stand ist ein voltammetrischer Messstand für Potentiostaten von Metrohm Autolab. Mit dem 663 VA Stand können polarographische und voltammetrische Messungen an folgenden Elektroden durchgeführt werden: Multi-Mode-Elektrode pro (MME), rotierende Scheibenelektroden oder scTRACE Gold.

Lieferung mit komplettem Zubehör und allen Elektroden für ein vollständiges Messsystem: Multi-Mode-Elektrode pro (MME), Ag/AgCl-Referenzelektrode und Glassy-Carbon-Hilfselektrode. Ohne Kabel und Netzteil. Zum Anschluss an die Potentiostaten von Metrohm Autolab wird ein IME663-Interface benötigt.