

Hans-Jürgen Haase

Elektrochemische Stripping-Analyse

Eine Einführung für Praktiker



Weinheim · New York · Basel · Cambridge · Tokyo

This Page Intentionally Left Blank

Hans-Jürgen Haase

**Elektrochemische
Stripping-Analyse**



Titel zur Lebensmittel- und Umweltanalytik:

H. Hein/W. Kunze

Umweltanalytik mit Spektrometrie und Chromatographie
Von der Laborgestaltung bis zur Dateninterpretation
2. Auflage 1995. XIV, 293 Seiten mit 122 Abb. und 38 Tab.
Gebunden. ISBN 3-527-28743-4

R. Galensa/M. Bahadir/U. Engelhardt/H. Böhm
Lebensmittel- und Umweltanalytik mit der HPLC
Tips, Tricks und Beispiele für die Praxis
1995. XV, 250 Seiten mit 107 Abb. und 11 Tab.
Broschur. ISBN 3-527-28747-7

L. Matter (Hrsg.)
Lebensmittel- und Umweltanalytik mit der Spektrometrie
Tips, Tricks und Beispiele für die Praxis
1995. XIV, 203 Seiten mit 109 Abb. und 35 Tab.
Broschur. ISBN 3-527-28751-5

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim (Bundesrepublik Deutschland), 1996

Vertrieb:

VCH, Postfach 10 11 61, D-69451 Weinheim (Bundesrepublik Deutschland)

Schweiz: VCH, Postfach, Ch-4020 Basel (Schweiz)

United Kingdom und Irland: VCH (UK) Ltd., 8 Wellington Court, Cambridge CB1 1HZ (England)

USA und Canada: VCH, 220 East 23rd Street, New York, NY 10010-4606 (USA)

Japan: VCH, Eikow Building, 10-9 Hongo 1-chome, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)

ISBN 3-527-28763-9

Hans-Jürgen Haase

Elektrochemische Stripping-Analyse

Eine Einführung für Praktiker



Weinheim · New York · Basel · Cambridge · Tokyo

Hans-Jürgen Haase
Prüfener Schulgasse 11
D-93049 Regensburg

Das vorliegende Werk wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autor und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

Lektorat: Dr. Steffen Pauly, Cornelia Clauß
Herstellerische Betreuung: Dipl.-Wirt.-Ing. (FH) Bernd Riedel

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Haase, Hans-Jürgen:
Elektrochemische Stripping-Analyse : eine Einführung für
Praktiker / Hans-Jürgen Haase. – Weinheim ; New York ; Basel
; Cambridge ; Tokyo : VCH, 1996
ISBN 3-527-28763-9

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim (Federal Republic of Germany), 1996

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form - durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren - reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstige Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, daß diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this book may be reproduced in any form - by photoprinting, microfilm, or any other means - nor transmitted or translated into a machine language without written permission from the publishers. Registered names, trademarks, etc. used in this book, even when not specifically marked as such, are not to be considered unprotected by law.

Satz: Graphische Werkstätten Lehne GmbH, D-41515 Grevenbroich

Druck: Strauss Offsetdruck GmbH, D-69509 Mörlenbach

Bindung: J. Schäffer GmbH & Co. KG., D-67269 Grünstadt

Printed in the Federal Republic of Germany

Vorwort

Die elektrochemische Stripping-Analyse gehört zu den empfindlichsten Analysemethoden zur Bestimmung von Schwermetallspuren. Mit der Einführung der Adsorptionsvoltammetrie ist die Anzahl der bestimmbarer Elemente wesentlich erweitert worden, so daß heute alle umweltrelevanten Metalle bestimmt werden können. Sie findet deshalb breite Anwendung in der Umweltanalytik, bei der Bestimmung von toxischen Schwermetallen in biologischen Materialien sowie in der Trinkwasser- und Reinststoffanalytik.

Das vorliegende Buch ist als experimentelle Einführung in die elektrochemische Stripping-Analyse konzipiert. Deshalb sollen die praktischen Aspekte und Anwendungsmöglichkeiten im Vordergrund stehen. Die theoretischen Grundlagen werden nur soweit behandelt, wie dies für das Verständnis der Methodik erforderlich ist. Nach einer Beschreibung der wichtigsten voltammetrischen Meßtechniken, wird ausführlich auf die Instrumentation eingegangen. Der Aufbau einfacher Meßanordnungen mit Operationsverstärkern wird beschrieben. Der Leser wird dadurch in die Lage versetzt, sich einfache Meßanordnungen, z. B. für Praktikumsversuche, selbst zusammenzustellen.

Im experimentellen Teil werden die verschiedenen Bestimmungsmöglichkeiten der Voltammetrie gezeigt, auf Wege zur Ausschaltung von Interferenzen hingewiesen und Kriterien genannt, die wichtig für die Auswahl einer geeigneten Meßmethode sind. Schließlich werden zahlreiche Anwendungsbeispiele aus der Spuren- und Umweltanalytik beschrieben, die ein Nacharbeiten ermöglichen.

Durch die zahlreich beschriebenen Versuche und die angegebenen Möglichkeiten für den Aufbau von einfachen Meßanordnungen, ist das Buch besonders für die Ausbildung an naturwissenschaftlichen Fach- und Hochschulen geeignet. Aber auch für den im Beruf stehenden Chemiker, der diese spurenanalytische Methode erstmals zur Lösung seiner analytischen Probleme einsetzen will, kann das Buch als Entscheidungshilfe dienen.

Regensburg, im Februar 1996

H.-J. Haase

This Page Intentionally Left Blank

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Methodische Grundlagen	5
2.1	Elektrochemische Anreicherung	5
2.2	Der Bestimmungsvorgang	9
2.2.1	Voltammetrisches Verfahren	9
2.2.2	Potentiometrische Stripping-Analyse	10
3	Voltammetrische Meßtechniken	13
3.1	DC-Voltammetrie	13
3.2	Staircase-Voltammetrie (STCV)	13
3.3	Differentielle Pulsvoltammetrie (DPV)	14
3.4	Square-Wave-Voltammetrie	15
4	Instrumentation	17
4.1	Meßzelle	17
4.1.1	Arbeitselektrode	17
4.1.1.1	Die hängende Quecksilbertropfenelektrode	18
4.1.1.2	Die Quecksilberfilmelektrode	18
4.1.1.3	Herstellung einer Glascarbonelektrode	18
4.1.2	Referenzelektrode	19
4.1.3	Gegenelektrode	20
4.2	Aufbau einer Durchflußmeßzelle	20
4.3	Die voltammetrische Meßanordnung	21
4.3.1	Operationsverstärkerschaltungen für die voltammetrische Meßtechnik .	21
4.3.1.1	Messung einiger wichtiger Parameter von Operationsverstärkern	21
4.3.1.2	Invertierender Verstärker	23
4.3.1.3	Summierer	24
4.3.1.4	Differenzverstärker	25
4.3.1.5	Strom-Spannungs-Wandler	25
4.3.1.6	Spannungsfolger (Impedanzwandler)	26
4.3.1.7	Integrator	26
4.3.1.8	Differenzierer	27
4.3.1.9	Komparator	28
4.3.1.10	Momentanwertespeicher	28
4.3.1.11	Konstantstromquelle	29
4.3.1.12	Potentiostat	30

4.3.1.13	Treppenspannungsgenerator	31
4.3.2	Meßanordnungen für die Voltammetrie	32
4.3.2.1	Einfachste Meßanordnung zur Aufnahme von Strom-Spannungs-Kurven	32
4.3.2.2	Meßanordnung mit potentiostatischer Kontrolle des Potentials der Arbeitselektrode	33
4.3.2.3	Aufbau und Funktion einer universellen, rechnergesteuerten Meßanordnung	34
4.3.3	Meßanordnungen für die Potentiometrische Stripping-Analyse (PSA) ..	49
4.3.3.1	Einfachste elektronische Meßanordnung	49
4.3.3.2	Elektronische Meßanordnung zur Aufnahme von Ableitungskurven	49
4.3.3.3	Meßeinrichtung zur elektronischen Ermittlung der Transitionszeit	51
4.3.3.4	Meßanordnung mit rechnergestützter Meßwerterfassung	54
4.3.3.5	PSA mit konstantem Strom	57
5	Methodische Untersuchungen	59
5.1	Prüfung der Meßanordnung	59
5.2	Arbeiten mit der Hg-Filmelektrode	60
5.2.1	Elektroden-Test	62
5.2.2	Abhängigkeit des Analysensignals von der Anreicherungsdauer	63
5.3	Auswahl der Grundlösung	64
5.4	Einfluß des Luftsauerstoffs	64
5.5	Wahl der Elektrolysespannung	66
5.6	Einfluß einiger Meßparameter auf den voltammetrischen Bestimmungs- vorgang	67
5.6.1	Differentielle Pulsvoltammetrie	68
5.6.1.1	Einfluß der Puls- und Verzögerungsdauer auf das Analysensignal	68
5.6.1.2	Einfluß der Pulsfolgezeit	71
5.6.1.3	Abhängigkeit des Analysensignals von der Pulsspannung	71
5.6.2	Staircase-Voltammetrie	72
5.6.2.1	Abhängigkeit des Analysensignals von der Stufenhöhe der Treppen- spannung	72
5.6.3	DC-Voltammetrie	73
5.6.3.1	Einfluß der SWEEP-Geschwindigkeit auf das Analysensignal	73
5.6.4	Square-Wave-Voltammetrie	73
5.6.4.1	Einfluß der Frequenz auf das Analysensignal	73
5.7	Interferenzen	74
5.7.1	Störung der inversvoltammetrischen Bestimmung durch Bildung einer intermetallischen Verbindung	75
5.7.2	Einfluß von Tensiden auf das Analysensignal von Cadmium und Blei ..	77
5.8	Auswertung von voltammetrischen Messungen	78
5.8.1	Standardaddition	79
5.9	Anwendung der Durchflußmeßtechnik	80

6	Meßbedingungen für die Elementbestimmung	85
6.1	Antimon	85
6.1.1	Allgemeines	85
6.1.2	Aufnahme einer Eichkurve für die Antimonbestimmung	88
6.2	Bismut	89
6.2.1	Allgemeines	89
6.2.2	Bestimmung von Bismut neben Kupfer und Blei an der Hg-Filmelektrode	90
6.3	Blei	91
6.3.1	Allgemeines	91
6.3.2	Bestimmung von Blei in Gegenwart von Zinn	93
6.4	Cadmium	94
6.4.1	Allgemeines	94
6.4.2	Bestimmung von Cadmium im Ultraspurenbereich	96
6.5	Eisen	98
6.5.1	Adsorptionsvoltammetrische Bestimmung von Eisen mit Catechol	98
6.5.2	Adsorptionsvoltammetrische Bestimmung von Eisen mit Solochromviolett RS	99
6.6	Gallium	101
6.6.1	Allgemeines	101
6.6.2	Bestimmung von Gallium	102
6.7	Indium	103
6.7.1	Allgemeines	103
6.7.2	Bestimmung von Indium	103
6.8	Kupfer	105
6.8.1	Allgemeines	105
6.8.2	Bestimmung von Kupfer an der Hg-Filmelektrode	106
6.8.3	Adsorptionsvoltammetrische Bestimmung von Kupfer mit Catechol	108
6.9	Nickel und Kobalt	109
6.9.1	Allgemeines	109
6.9.2	Adsorptionsvoltammetrische Bestimmung von Nickel und Kobalt mit Dimethylglyoxim	110
6.10	Quecksilber	112
6.10.1	Allgemeines	112
6.10.2	Bestimmung von Quecksilber an der Glascarbonatelektrode	112
6.11	Selen und Tellur	114
6.11.1	Allgemeines	114
6.11.2	Bestimmung von Selen an der Hg-Tropfenelektrode	114
6.12	Thallium	116
6.12.1	Allgemeines	116
6.12.2	Bestimmung von Thallium in Gegenwart von Cadmium und Blei	116
6.13	Zink	118
6.13.1	Allgemeines	118
6.13.2	Einfluß von Kupfer auf die Zinkbestimmung und Beseitigung der Störung durch Zugabe von Gallium	118
6.14	Zinn	120

6.14.1	Allgemeines	120
6.14.2	Adsorptionsvoltammetrische Bestimmung von Zinn neben Blei mit Methylenblau	120
6.15	Weitere inversvoltammetrisch bestimmbare Elemente	122
6.15.1	Aluminium	122
6.15.2	Arsen	122
6.15.3	Chrom	123
6.15.4	Molybdän und Titan	123
6.15.5	Platin	124
7	Potentiometrische Stripping-Analyse	127
7.1	Grundlage der Methode	127
7.2	Bestimmungsgrenze und Reproduzierbarkeit	130
7.3	Interferenzen	130
7.4	Probenvorbereitung	131
7.5	Instrumentation	131
7.5.1	Meßzelle	131
7.5.2	Elektronische Meßanordnungen	132
7.6	Analysendurchführung	132
7.7	Bestimmung von Cadmium und Blei in der Durchflußmeßzelle mit rechnerunterstützter Meßwerterfassung und Auswertung	134
8	Aufschlußtechniken für die voltammetrische Spurenanalyse	139
8.1	Allgemeines	139
8.2	Veraschen von organischen Materialien	139
8.2.1	Trockenveraschung	139
8.2.1.1	Trockenveraschung im Muffelofen	139
8.2.1.2	Veraschung mit angeregtem Sauerstoff	140
8.2.2	Naßaufschluß	140
8.2.2.1	Naßaufschluß in offenen Systemen	140
8.2.2.2	Naßaufschluß in geschlossenen Systemen (Druckaufschluß)	141
8.2.3	UV-Photolyse	141
8.2.4	Aufschluß von Biomatrizes durch „saure Extraktion“	141
9	Anwendungsbeispiele aus der Spuren- und Umweltanalytik	143
9.1	Reinststoffanalytik	143
9.1.1	Bestimmung von Blei in Reinstaluminium	143
9.1.2	Bestimmung von Blei und Kupfer in Natriumchlorid	145
9.1.3	Bestimmung von Thallium in Kaliumchlorid	147
9.2	Bestimmung von Schwermetallen in organischen Materialien	148
9.2.1	Bestimmung von Zink in einem Leuchtdiodenverguß	148
9.3	Umweltanalytik	150
9.3.1	Bestimmung von Blei in Blut	150

9.3.2	Trinkwasseruntersuchung	152
9.3.3	Indirekte voltammetrische Bestimmung von Nitritotriessigsäure (NTA)	156
9.3.4	Bestimmung der Komplexierungskapazität einer Wasserprobe	159
9.3.5	Bestimmung von gelösten Schwermetallspuren (Cd, Pb, Cu) in einer Flußwasserprobe	161
9.3.6	Untersuchung eines Bodenextraktes	164
9.3.7	Bestimmung von toxischen Spurenmetallen in Wein	167
9.3.8	Bestimmung von Zink in einer Brotprobe	171

This Page Intentionally Left Blank

1 Einführung

Die elektrochemische Stripping-Analyse gehört heute zu den nachweisstärksten Methoden der Metallspurenanalytik. Das hohe Nachweisvermögen wird dadurch erreicht, daß vor dem eigentlichen Bestimmungsvorgang die zu bestimmenden Elemente an einer stationären Arbeitselektrode elektrolytisch unter potentiostatischen Bedingungen angereichert werden. Zur Erhöhung der Massentransportrate und um reproduzierbare Diffusionsbedingungen zu erhalten, erfolgt die Anreicherungs elektrolyse unter Rühren des Elektrolyten. Die abgeschiedene Metallmenge ist dann im wesentlichen von der Konzentration der Metalle in der Lösung und von der Elektrolysedauer abhängig. Durch den Anreicherungsschritt erhält man eine bis zu 10^4 -fach höhere Metallkonzentration als in der ursprünglichen wäßrigen Analysenlösung, was zu einer entsprechenden Erhöhung des Faradayschen Stroms beim Bestimmungsvorgang führt.

Beim eigentlichen Bestimmungsvorgang erfolgt die Reoxidation der auf der Elektrode abgeschiedenen Stoffe. Bei der voltammetrischen Stripping-Analyse wird hierbei eine Strom-Spannungskurve aufgezeichnet, wogegen bei der potentiometrischen Stripping-Analyse das Potential der Arbeitselektrode in Abhängigkeit von der Zeit registriert wird. Zunächst sollen die elektrochemischen Vorgänge bei der voltammetrischen Stripping-Analyse betrachtet werden:

Der Verlauf einer inversvoltammetrischen Bestimmung eines Metalles ist in Abb. 1.1 dargestellt. Zum Zeitpunkt t_0 wird das Anreicherungspotential an die Arbeitselektrode angelegt und damit beginnt die elektrolytische Abscheidung des Metalles M^{2+} an der Arbeitselektrode. Nach Ablauf der Anreicherungsdauer (t_1) wird der Rührer abgeschaltet und es folgt eine Ruhephase bis zum Zeitpunkt t_2 . Dadurch, daß nun keine Elektrolytbewegung mehr stattfindet, fällt der kathodische Reduktionsstrom bis auf einen kleinen Restbetrag ab. Die Aufnahme der Strom-Spannungskurve wird mit dem Spannungsvorschub in anodischer Richtung gestartet. Solange die Elektrode vollständig polarisiert ist, fließt nur ein geringer Reststrom. Erreicht die Elektrode einen Spannungswert, bei dem ein elektrochemischer Prozeß mit Ladungsdurchtritt stattfinden kann, steigt der Strom (I_p) exponentiell bis zu einem Maximum an, um danach mit etwa gleicher Geschwindigkeit bis auf den Grundstrom wieder abzufallen. Die Höhe des Peakmaximums ist von der Konzentration des Metalles im Quecksilber abhängig. Hat das Potential der Elektrode den Wert „0“ erreicht, beginnt die Auflösung des Quecksilbers, die mit einem starken Stromanstieg verbunden ist. Bei der potentiometrischen Stripping-Analyse wird nach Ablauf der erforderlichen Elektrolysezeit die Rührung abgeschaltet und danach die Elektrolyse unterbrochen. Nun beginnt die chemische Oxidation der gebildeten Amalgame, wobei sich für jedes Amalgam ein charakteristisches Potential an der Arbeitselektrode einstellt, das solange bestehen bleibt, bis die Auflösung des nächsten Amalgams erfolgt. Der sich dabei für jedes Amalgam einstellende zeitabhängige Potentialunterschied zwischen der Quecksilberfilm-Elektrode und der Referenzelektrode wird als Potential-Zeit-Kurve aufgezeichnet. Dabei ist die Geschwindigkeit der Potentialänderung sowohl von der Konzen-

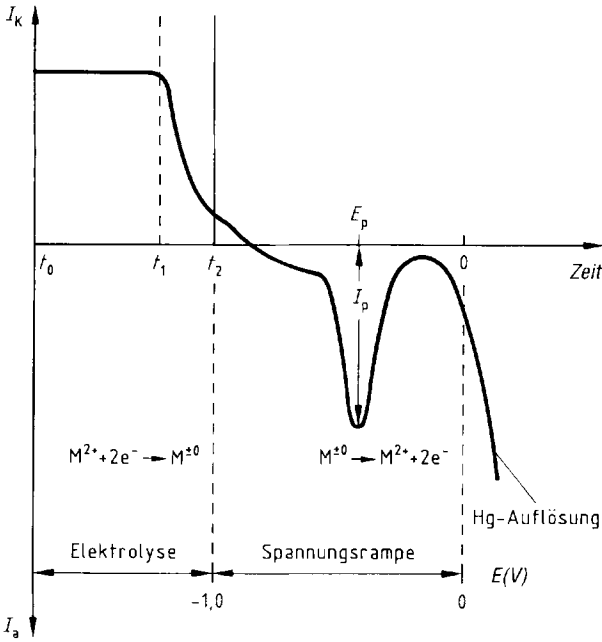


Abb. 1.1. Schematische Darstellung des Strom- und Spannungsverlaufes einer inversvoltammetrischen Bestimmung – Erläuterungen im Text

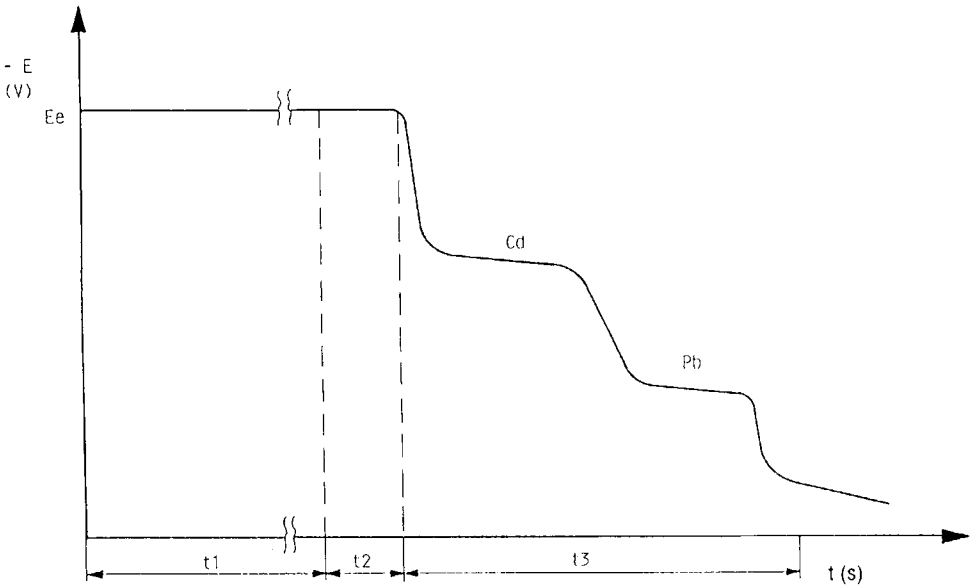


Abb. 1.2. Schematische Darstellung des Potential-Zeit-Verlaufes bei der Potentiometrischen Stripping-Analyse.

E_e : Elektrolysepotential; t_1 : kathodische Anreicherung unter rühren; t_2 : Beruhigungsphase; t_3 : chemische Reoxidation der gebildeten Amalgame

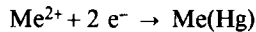
tration der Metalle im Quecksilberfilm als auch von der Art und Konzentration des Oxidationsmittels abhängig. Bei konstanter Oxidationsmittelkonzentration ist die Zeitspanne (Transitionszeit) zwischen zwei aufeinanderfolgenden Potentialsprüngen der Konzentration des betreffenden Metalles im Quecksilberfilm und damit auch der in der Lösung proportional. Als Oxidationsmittel kommen im wesentlichen der im Elektrolyten gelöste Sauerstoff sowie Quecksilber (II)-Salze bzw. für die Quecksilberbestimmung KMnO_4 zur Anwendung. In Abb. 1.2 ist der Potentialverlauf einer PSA dargestellt.

This Page Intentionally Left Blank

2 Methodische Grundlagen

2.1 Elektrochemische Anreicherung

Bei der Anreicherung werden die zu bestimmenden Stoffe, wie schon in Abschnitt 1 beschrieben, unter potentiostatischen Bedingungen an einer stationären Elektrode abgeschieden. Im einfachsten Fall erfolgt die Reduktion eines Kations zum Metall. Das Metall sollte hierbei im Quecksilber gut löslich sein. Metalle, die sich im Quecksilber nicht lösen, geben keine reproduzierbaren Strom-Spannungs-Kurven. Die elektrolytische Abscheidung eines Kations an einer Quecksilberelektrode läßt sich durch folgende Reaktion beschreiben:



Für einen rein diffusionskontrollierten Elektrolysestrom läßt sich das Potential der Arbeitselektrode für eine reversible Reaktion mit Hilfe der polarographischen Spannungsgleichung abschätzen.

$$E = E_{1/2} + \frac{R T}{n F} \ln \frac{i_{\text{D}} - i}{i} \quad (\text{Gl. 2.1})$$

Hierin bedeuten:

E Potential der Arbeitselektrode

$E_{1/2}$ Halbstufenpotential

R allgemeine Gaskonstante

T Temperatur in K

n Zahl der umgesetzten Elektronen

F Faradaykonstante

i Diffusionsstrom

i_{D} Diffusionsgrenzstrom

Nach Einführung des dekadischen Logarithmus gilt für 25 °C:

$$E = E_{1/2} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{i_{\text{D}} - i}{i} \quad (\text{Gl. 2.2})$$

Für $i = 0,99 i_{\text{D}}$ ergibt sich für eine Reaktion eines zweiwertigen Ions:

$$E = E_{1/2} - 0,06 \text{ Volt} \quad (\text{Gl. 2.3})$$