

Voltammetrische Bestimmung von Schwermetallionen in Umweltproben mit elektrochemischen All-Solid-State-Sensoren

Jingying Yao¹, Johannes Schwarz¹, Kathrin Trommer¹, Michael Mertig^{1,2}

¹ Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik Meinsberg e.V., 04736 Waldheim, Deutschland

² Physikalische Chemie, Technische Universität Dresden, 01062 Dresden, Deutschland

Kontakt: jingying.yao@ksi-meinsberg.de

Einleitung

Schadstoffe wie Blei und Cadmium kommen in den südlichen Gebirgsregionen von Sachsen geogen in wässrigen Umweltproben stark erhöht vor. Sowohl durch natürliche Auslaugungen als auch durch zusätzliche anthropogene Freisetzungen gelangen relevante Frachten davon in das Grundwasser und in die Oberflächengewässer dieser Region. Das führt teils zu Einstufungen von Wasserkörpern in den schlechten Zustand nach EU-WRRL und zur Verfrachtung wesentlicher Stofffrachten in den Unterlauf der Elbe. Entsprechend der Trinkwasserverordnung (TWVO) betragen die zulässigen Grenzwerte für Cd(II)-Ionen 3 µg/l und für Pb(II)-Ionen 10 µg/l.

Für die Erfassung dieser Prozesse und für das Ergreifen von notwendigen Maßnahmen sind systematische Messkampagnen erforderlich. Bisher basierten diese vorrangig auf Laboranalysen. Etablierte Laboranalysenmethoden für die Bestimmung von Metallionen, wie Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), induktiv-gekoppeltes Plasma mit optischer Emissionsspektrometrie (engl.: *inductively coupled plasma with optical emission spectrometry*, ICP-OES) sowie Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl.: *inductively coupled plasma mass spectrometry*, ICP-MS) erfordern jedoch hoch qualifiziertes Personal, eine aufwendige Laborinfrastruktur sowie den Einsatz spezifischer Chemikalien. Sie besitzen außerdem den Nachteil, dass die Analyseergebnisse typischerweise erst mit einem erheblichen Zeitverzug vorliegen, was beispielsweise eine gezielte Reaktion auf eventuelle Sonderfälle unmöglich macht.

Die Entwicklung einer kostengünstigen Vor-Ort-Analytik mit feldtauglichen Analysatoren zur In-situ-Überwachung des Schadstoffaufkommens in Grund- und Oberflächenwässern ist deshalb von großer Wichtigkeit. Durch Vor-Ort-Messungen kann der Aufwand verringert und gleichzeitig die Flexibilität erhöht werden. Dadurch kann ein unmittelbarer Nutzen sowohl bei der behördlichen Arbeit als auch beim Betreiben des aktiven oder des Sanierungsbergbaus gewährleistet werden.

Die anodische Stripping-Voltammetrie ermöglicht aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit generell den elektrochemischen Nachweis von Blei- und Cadmiumionen im Spurenbereich [1,2]. Sie kann auch leicht mit kostengünstigen und einfach zu verwendenden

Instrumenten gekoppelt werden. Bei der Anreicherung des Analyten an der Arbeitselektrode werden die gelösten Metallionen reduziert. Danach wird das gesamte abgeschiedene Metall wieder in Lösung gebracht, in dem es oxidiert wird, wobei die Arbeitselektrode als Anode fungiert (Abb. 1). Der gemessene Anodenspitzenstrom ist proportional zur Metallkonzentration.

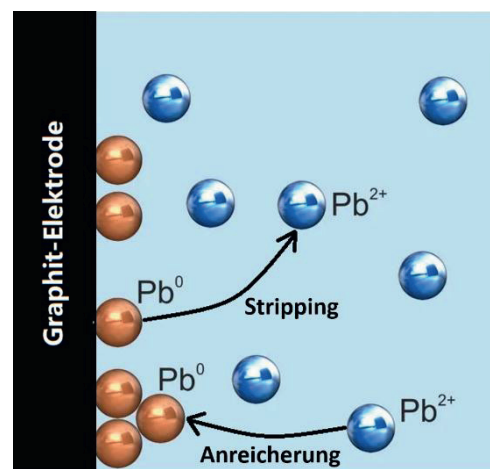


Abb. 1: Schematische Darstellung der anodischen Stripping-Voltammetrie an einer Graphitelektrode.

Seit der Erfindung der Polarographie von Heyrovsky hat sich Quecksilber aufgrund der hohen Wasserstoffüberspannung, die seine Verwendung bei negativen Potentialen ermöglicht, als bevorzugte Elektrode für die elektrochemische Stripping-Analyse etabliert. Aufgrund der Toxizität der Quecksilberelektrode wurden die Bismut-Modifikationen als potenzielle Alternative zum Nachweis von Schwermetallionen entwickelt.

Es gibt drei Methoden zur Modifizierung mit Bismut: (1) die Modifikation der Elektrode mit metallischem Bismutpulver oder Bismut-Precursor (Bismut-Fluorid, Bi_2O_3 und $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$) [3-5]; (2) Ex-situ-Plattierungsverfahren: Bismut wird dabei vor der Analyse auf die Elektrodenoberfläche elektroplattiert [6]; (3) In-situ-Plattierungsverfahren: Bismut wird während der Analyse aus der Analytlösung auf der Elektrodenoberfläche abgeschieden [7-10]. In der Literatur wurde u.a. berichtet, dass eine „geschmolzene Legierung“ von Schwermetallionen durch Zugabe einer bestimmten Konzentration von Bismut-Ionen zur Lösung an der Elektrodenoberfläche gebildet wird und dadurch die

Empfindlichkeit des Sensors verbessern kann [11-13].

In dieser Arbeit wurden die Detektionen von Pb(II) und Cd(II) mit Hilfe der Methode 3 (In-Situ-Plattierungsverfahren) untersucht.

Materialien und Methoden

Chemikalien

Die Chemikalien Bismut-AAS-Standardlösung ROTI®Star (c (Bi) als Bi in 3 % HNO₃), Blei-AAS-Standardlösung ROTI®Star (c (Pb) als Pb in 2 % HNO₃) und Cadmium AAS-Standardlösung ROTI®Star (c (Cd) als Cd in 2 % HNO₃) wurden von Carl Roth bezogen, ebenso Natriumhydroxid und Essigsäure als Bestandteile des verwendeten Acetat-Puffers (pH 4,6). Alle Lösungen wurden mit entionisiertem Wasser hergestellt.

Geräte

Die voltammetrischen Messungen wurden mit einem PalmSens4-Potentiostat / Galvanostat / Impedance Analyzer (PalmSens) durchgeführt. Es wurden selbst hergestellte Ag/AgCl-Elektroden als Referenz-Elektrode, Pt-Draht-Elektroden als Gegenelektrode und Graphit-Paste-Elektroden als Arbeitselektrode verwendet.

Methoden

Wie in der Einleitung beschrieben, wurde die anodische Stripping-Voltammetrie wegen ihrer hohen Sensitivität für die Detektion von Blei- und Cadmium-Ionen eingesetzt. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur (20 °C – 22 °C) durchgeführt. *Differential-Pulse-Voltammetrie* wurde als Messmethode ausgewählt (Messbereich von -1,3 V bis +0,2 V, Potential-Schritt 0,005 V und Scanrate 0,025 V/s). Die Anreicherungszeit betrug 300 s. Als Anreicherungspotential wurde -1,3 V eingestellt.

Ergebnisse und Diskussion

Blei-Ionen Bestimmung ohne Bi-Lösung

Für die Messungen wurde 20 ml Acetat-Puffer (pH 4,6) als Elektrolyt verwendet. Während der Anreicherung wurde die Lösung kräftig gerührt und der Rührer nach der Anreicherung gestoppt. Die Proben wurden erst ohne Zugabe der Blei-Standard-Lösung gemessen. Danach wurde die Messung bei Zugabe der Blei-Lösung wiederholt.

Die Detektion von Pb(II) wurde zuerst ohne Bismut durchgeführt. In Abb. 2 oben sind die Messkurven der stripping-voltammetrischen Bestimmungen von Pb(II) an der Graphit-Paste-Elektrode dargestellt. Der Pb(II)-Peak befindet sich bei -0,55 V. Die Abhängigkeit des Peak-Stroms von der Konzentration (Abb. 2 unten) zeigt, dass Pb(II) erst bei Konzentrationen höher als 200 µg/l sicher detektiert werden kann.

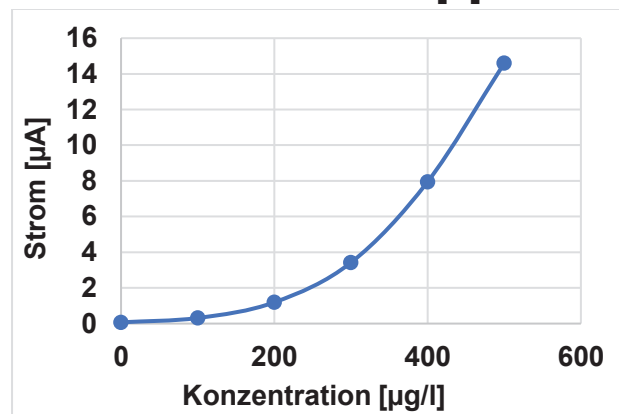
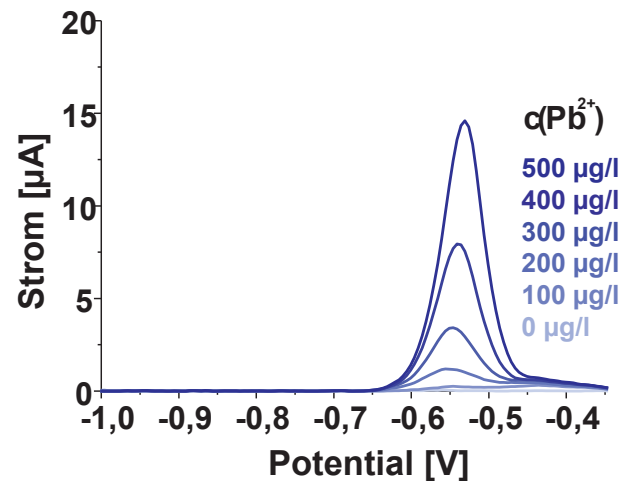


Abb. 2: Stripping-voltammetrische Einzelbestimmungen von Pb(II) (oben) und Kalibrierkurve (unten) ohne Zugabe von Bismut.

Blei-Ionen Bestimmung mit Bi-Lösung

Unter gleichzeitiger Zugabe von Bismut-Standard-Lösung als Modifikator wurden die Messungen an Pb(II) unter den gleichen Bedingungen wie oben beschrieben durchgeführt. Die Konzentration der Bi-Lösung betrug 1 mg/l.

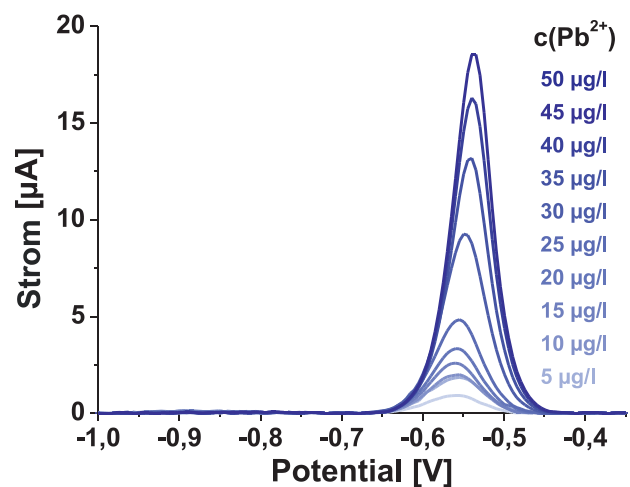


Abb. 3: Stripping-voltammetrische Einzelbestimmungen von Pb(II) unter Zugabe von Bismut Standard-Lösung (1 mg/l).

In Abb. 3 wird der Pb(II)-Peak ebenfalls bei -0,55 V beobachtet, allerdings ist die Nachweisgrenze zu niedrigeren Konzentrationen hin verschoben. Jetzt ist eine Pb(II)-Konzentration von 5 µg/l gut detektierbar. Dieser Wert ist niedriger als der Grenzwert für Pb(II) in Trinkwasser.

Cadmium-Ionen Bestimmung ohne Bi-Lösung

Für die Messungen wurde 20 ml Acetat-Puffer (pH 4,6) als Elektrolyt verwendet. Während der Anreicherung wurde die Lösung kräftig gerührt und der Rührer nach der Anreicherung gestoppt. Die Proben wurden erst ohne Zugabe und dann nach Zugabe der Cadmium-Standard-Lösung gemessen.

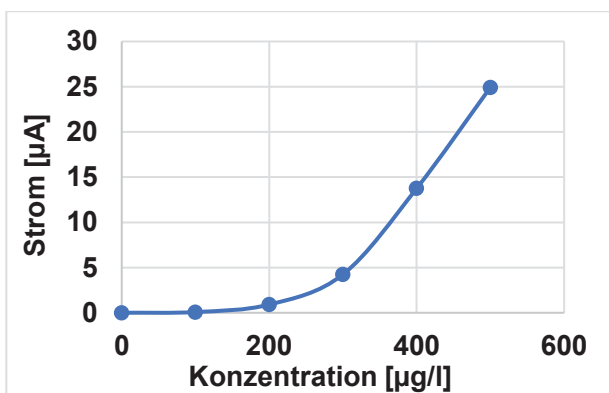
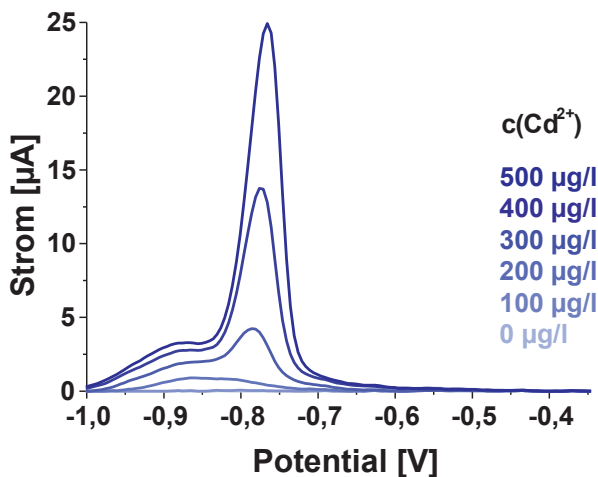


Abb. 4: Stripping-voltammetrische Einzelbestimmungen von Cd(II) (oben) und Kalibrierkurve (unten) ohne Zugabe von Bismut-Ionen.

Die Detektionen von Cadmium-Ionen wurden erst ohne Bismut durchgeführt. Die Messkurven der voltammetrischen Bestimmung von Cd(II) an der Graphit-Paste-Elektrode sind in Abb. 4 oben dargestellt. Im Vergleich zu den Messkurven von Pb(II) tritt der Cd(II)-Peak bei -0,78 V auf. Das bedeutet auch, dass sich die Signale von Pb(II) und Cd(II) gut trennen lassen. Die beobachtete untere Nachweisgrenze von Cd(II) ohne Zugabe von Bi-Lösung ist mit ca. 250 µg/l ebenfalls hoch. Außerdem sind Schulter-Peaks zu sehen, die die Auswertung der Messdaten beeinflussen.

Cadmium-Ionen Bestimmung mit Bi-Lösung

Die Bestimmung von Cd(II) wurde dann unter den gleichen Bedingungen wie oben beschrieben mit Zugabe von Bi-Lösung (1 mg/l) durchgeführt. Abb. 5 zeigt die Ergebnisse der Messungen.

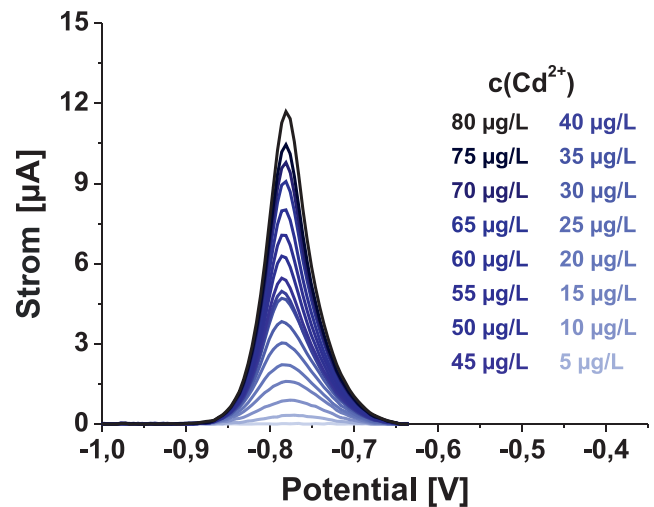


Abb. 5: Stripping-voltammetrische Einzel-Bestimmungen von Cd(II) unter Zugabe von Bismut-Standard-Lösung (1 mg/l).

Das spezifische Peak-Potential für Cd(II) beträgt ebenfalls -0,78 V wie bei den Messungen ohne Bi-Lösung, es wird keine Verschiebung beobachtet. Wie bei den Messungen für Pb(II) wird durch die Bi-Zugabe die Nachweisgrenze deutlich zu niedrigeren Konzentrationen hin verschoben. Ab einer Konzentration von 5 µg/l ist Cd(II) nachweisbar. Es treten auch keine Schulter-Peaks mehr auf.

Einfluss der Bi-Konzentration für die Messungen

Die Ergebnisse von Abb. 3 und Abb. 5 zeigen, dass die Zugabe von Bi-Lösung einen positiven Einfluss auf die Detektion von Pb(II) und Cd(II) hat. Im weiteren wurden deshalb Experimente bei Zugabe von Bi(III) unterschiedlicher Konzentration durchgeführt, um die optimale Bi-Konzentration für die Detektion herauszufinden. Die Untersuchungen wurden am Beispiel von Pb(II) durchgeführt.

Für die Bestimmungen wurde die Konzentration von Bi-Lösung auf jeweils 500 µg/l, 750 µg/l, 1000 µg/l und 1250 µg/l eingestellt. Der Konzentrationsbereich von Pb(II) für die Messungen betrug 0-100 µg/l. Die Messungen wurden jeweils mit der gleichen Elektrode durchgeführt.

In Abb. 6 sind alle Messkurven dargestellt. Die Sensitivität der Elektrode steigt erst mit der Erhöhung der Bi-Konzentration, dann sinkt sie wieder. Bei der Bi-Konzentration von 1000 µg/l ist die Empfindlichkeit der Elektrode für Pb(II) am höchsten.

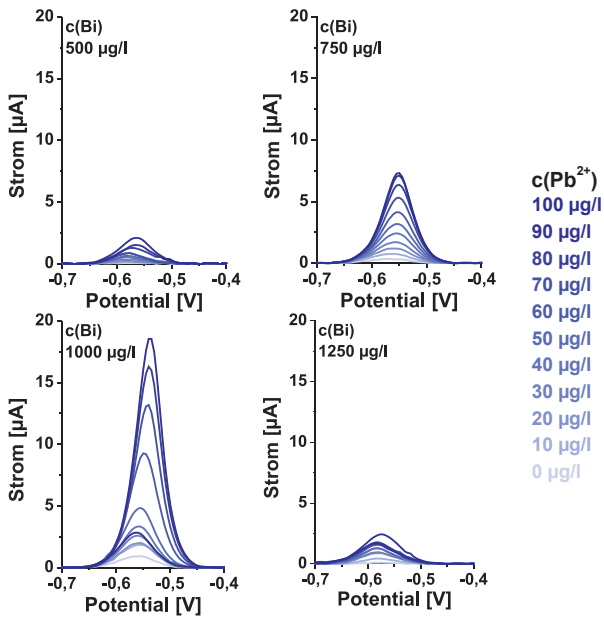


Abb. 6: Stripping-voltammetrische Bestimmungen von Pb(II) bei unterschiedlichen Bi-Konzentrationen.

Simultane Bestimmungen für Blei- und Cadmium-Ionen ohne Bi-Lösung

Für die Messungen wurde 20 ml Acetat-Puffer (pH 4,6) als Elektrolyt verwendet. Während der Anreicherung wurde die Lösung kräftig gerührt und der Rührer nach der Anreicherung gestoppt. Pb(II)-Lösung und Cd(II)-Lösung wurden nacheinander tropfenweise zugegeben.

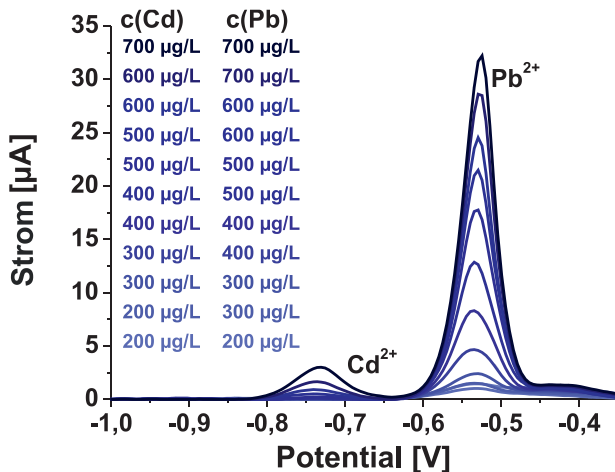


Abb. 7: Simultane Bestimmungen von Pb(II) und Cd(II) ohne Zugabe von Bismut-Ionen.

Die simultane Detektion von Blei- und Cadmium-Ionen wurde zuerst ohne Bismut durchgeführt. Abb. 7 zeigt die Messkurven der stripping-voltammetrischen Bestimmung von Pb(II) und Cd(II) an der Graphit-Paste-Elektrode. Die Peaks von Pb(II) und Cd(II) sind gut getrennt. Aber im Vergleich zu den Einzelbestimmungen sind für beide Ionen leichte Verschiebungen des Peakpotentials zu sehen. Anstatt bei -0,55 V befindet sich der Peak für Pb(II) bei ungefähr -0,52 V,

während der Peak von Cd(II) bei -0,73 V anstatt bei -0,78 V auftritt. Da beide Verschiebungen in die gleiche Richtung gehen, könnte das an der Referenzelektrode liegen. Bei gleicher Konzentration ist das Signal für Pb(II) deutlich höher als das für Cd(II). Die Nachweisgrenze für Pb(II) bleibt gleich der der Einzel-Bestimmung, wobei insgesamt das Signal von Pb(II) durch die simultane Zugabe von Cd(II) anwächst. Das heißt, dass die Existenz von Cd(II) in der Analytlösung als Katalysator für die Bestimmung von Pb(II) wirkt.

Simultane Bestimmungen für Blei- und Cadmium-Ionen mit Bi-Lösung

Die simultanen Messungen von Pb(II) und Cd(II) mit Bi-Lösung wurden so durchgeführt, dass eine bestimmte Konzentration von Pb(II) und Cd(II) zuerst in den Acetat-Puffer gegeben wurde. Danach wurde Bi-Lösung Schritt für Schritt zugegeben, damit der Einfluss der Bi-Konzentration auf die Signalhöhe zu sehen ist. Wie in Abb. 7 gezeigt, weisen die Pb(II) im Vergleich zu Cd(II) mit der gleichen Konzentration wesentlich höhere Peaks auf. Deswegen wurde die Konzentration für die jetzt beschriebenen Messungen auf 1 µg/l Pb(II) und 5 µg/l Cd(II) festgelegt. Die Bi-Konzentration wurde von 0 - 1500 µg/l variiert.

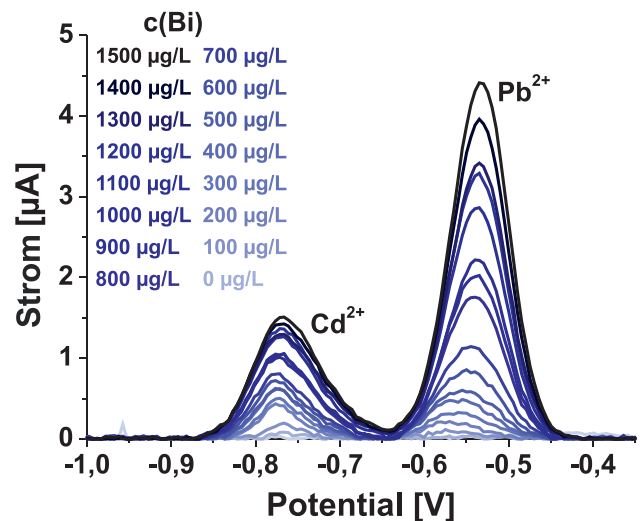


Abb. 8: Simultane Bestimmungen von Pb(II) und Cd(II) bei Zugabe von Bi-Lösung.

In Abb. 8 sind die Ergebnisse der simultanen Bestimmungen für Pb(II) und Cd(II) bei Zugabe von Bi-Lösung dargestellt. Die Peaks von den beiden Ionen sind gut getrennt. Anders als die Ergebnisse im Abb. 6 zeigen, steigt hier die Sensitivitäten für beide Ionen mit steigender Bi-Konzentration auch für Bi-Konzentration >1000 µg/l stetig an. Dabei ist das Wachstum der Signalstärke für Cd(II) geringer als das für Pb(II).

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Bestimmung für Pb(II) und Cd(II) mit Graphit-Paste-Elektroden untersucht. Wegen ihrer hohen Sensitivität wurde die anodische Stripping-Voltammetrie als Untersuchungsmethode gewählt. Die Ergebnisse zeigen, dass die gesetzlich geforderten Nachweisgrenzen nur mit einem reinen Anreicherungsschritt nicht erreichbar sind. Die Nachweisgrenze für die Pb(II) beträgt in diesem Fall ca. 200 µg/l (Abb. 2) und für die Cd(II) ca. 250 µg/l (Abb. 4).

Um höhere Sensitivitäten zu erreichen wurde Bi-Lösung als Modifikator bei den Messungen eingesetzt. Sowohl für die Einzelmessungen als auch für die simultanen Messungen beider Ionen hat die Zugabe der Bi-Lösung einen positiven Einfluss. Für die Einzeldetektion von Pb(II) ist die Nachweisgrenze mit der Zugabe von 1000 µg/l Bi-Lösung von 200 µg/l auf 5 µg/l gesunken. Mit dieser Bi-Konzentration wurde als untere Detektionsgrenze für die Bestimmung von Cd(II) ebenfalls 5 µg/l erreicht.

Der Einfluss der Konzentration von Bi-Lösung wurde ebenfalls untersucht. Generell steigen die Sensitivitäten der Elektrode für beide Ionen mit steigender Bi-Konzentration, aber das Wachstum des Signals für Cd(II) ist geringer als das für Pb(II).

Literatur

- [1] PANDEY, S.K., SINGH, P., SINGH, J., SACHAN, S., SRIVASTAVA, S., SINGH, S.K., *Nanocarbon based electrochemical detection of heavy metals*, *Electroanalysis* 28 (2016) 2472–2488
- [2] ABD, E.D., YOUSSEF, A.K., *Hyphenation of ionic liquid albumin glassy carbon biosensor or protein label-free sensor with differential pulse stripping voltammetry for interaction studies of human serum albumin with fenoprofen enantiomers*, *Anal. Chim. Acta* 772 (2013) 68–74.
- [3] ZHANG, Z., YU, K., BAI, D., ZHU, Z., *Synthesis and Electrochemical Sensing Toward Heavy Metals of Bunch-like Bismuth Nanostructures*, *Nanoscale Res. Lett.* 5 (2010) 398-402.
- [4] PAULIUKAITE, R., METELKA, R., SVANCARA, I., KROLICKA, A., BOBROWSKI, A., VYTRAS, K., NORKUS, E., KALCHER, K., *Carbon paste electrodes modified with Bi₂O₃ as sensors for the determination of Cd and Pb*, *Anal. Bioanal. Chem.* 374 (2002) 1155-1158.
- [5] KROLICKA, A., PAULIUKAITE, R., SVANCARA, I., METELKA, R., BOBROWSKI, A., NORKUS, E., KALCHER, K., VYTRAS, K., *Bismuth-film-plated carbon paste electrodes*, *Electrochem. Commun.*, 4 (2002) 193-196.
- [6] KROLICKA, A., BOBROWSKI, A., *Bismuth film electrode for adsorptive stripping voltammetry – electrochemical and microscopic study*, *Electrochem. Commun.*, 6 (2004) 99-104.
- [7] HOCEVAR, S. B., OGOREVC B., WANG, J., PIHLAR, B., *A Study on Operational Parameters for Advanced*

Use of Bismuth Film Electrode in Anodic Stripping Voltammetry, *Electroanalysis* 14 (2002) 1707-1712.

- [8] PING J., WANG, Y., WU, J., YING, Y., *Development of an electrochemically reduced graphene oxide modified disposable bismuth film electrode and its application for stripping analysis of heavy metals in milk*, *Food Chem.* 151 (2014) 65–71.
- [9] GUO, Z., YUAN, Y., HUI, W., GANG, L., WANG, Z., *Sensitive stripping voltammetric determination of Cd(II) and Pb(II) by a Bi/multi-walled carbon nanotube-emeraldine base polyaniline-Nafion composite modified glassy carbon electrode*, *Electrochim. Acta* 220 (2016) 267–275.
- [10] LIAN, Z., XU, L., HUANG, B., JIA, N., LIANG, T., YAO, S., *Simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) using square wave anodic stripping voltammetry at a gold nanoparticle-graphene-cysteine composite modified bismuth film electrode*, *Electrochim. Acta* 115 (2014) 471–477.
- [11] WANG, W. J., CAI, Y. L., LI, B. C., ZENG, J., HUANG, Z. Y., CHEN, X. M., *A voltammetric sensor for simultaneous determination of lead, cadmium and zinc on an activated carbon fiber rod*, *Chin. Chem. Lett.* 29 (2018) 111–114.
- [12] ZHANG, Y., LI, C., SU, Y., MU, W., HAN, X., *Simultaneous detection of trace Cd(II) and Pb(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry using a bismuth oxycarbide/nafion electrode*, *Inorganic chemistry communications* 111(2020)
- [13] ARDUINI, F., CALVO, J. Q., AMINE, A., PALLESCHI, G., MOSCONE, D., *Bismuth-modified electrodes for lead detection*, *Trends in Analytical Chemistry*, 20 (2010) 1295-1304.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wird vom Sächsischen Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie finanziell unterstützt (FKZ: 33-8128/157/1). Das Kurt-Schwabe-Institut wird mitfinanziert durch Steuermittel auf der Grundlage des vom Sächsischen Landtag beschlossenen Haushaltes.