



Auf Spurensuche

Ringversuche zur Spurenanalytik von Schwermetallen in Trinkwasser

Bedeutende Kleinigkeiten

Die Spurenanalytik gewinnt laufend an Bedeutung. Dazu tragen vor allem immer strengere Richtlinien für maximale Schadstoffkonzentrationen bei. Sie verlangen nach empfindlichen und zuverlässigen Methoden, um auch kleinste Mengen gesundheits- oder umweltschädlicher Stoffe zu quantifizieren.

Die gängigsten Verfahren für solche Bestimmungen sind Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) und Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS). Für elektrochemisch aktive Substanzen bietet Metrohm eine



kostengünstige und unkomplizierte Alternative: die Voltammetrie. Die Methode ist Bestandteil verschiedener Normen, die unter anderem die Bestimmung verschiedener Schwermetalle in Lebens- und Arzneimitteln, aber auch Farben und Lacken regulieren.

Die Metrohm-Tochtergesellschaft «Metrohm Italiana» hat sich in den vergangenen Jahren mehrfach an landesweiten Ringversuchen zur Wasseranalyse beteiligt, die zur Leistungsprüfung und Qualitätssicherung der teilnehmenden Labors dienen. Letztere bestimmten jeweils mit einer Methode ihrer Wahl den Gehalt verschiedener Metalle in Trinkwasser.

Metrohm Italiana ging mit der Voltammetrie an den Start, um die Leistungsfähigkeit, Empfindlichkeit und Genauigkeit voltammetrischer Methoden unter Beweis zu stellen.

«Das wichtigste Lebensmittel»

Wasseranalysen spielen unter anderem in der Prozess- und Umweltanalytik eine zentrale Rolle, ebenso wie in der Lebensmittelsicherheit. «Trinkwasser ist das wichtigste Lebensmittel, es kann nicht ersetzt werden» – so lautet der erste Satz der DIN 2000, der Norm, die Leitsätze für die Trinkwasserversorgung in Deutschland definiert. Dass die Qualität von Trinkwasser ständig gewährleistet sein muss, liegt auf der Hand.

Schon Spuren von darin enthaltenen Schwermetallen schaden der Gesundheit. Nur mit einer leistungsfähigen Analytik können ausreichend niedrige Grenzwerte festgelegt und deren Einhaltung überprüft werden. Neben ICP und AAS eignet sich zum Bestimmen geringer Konzentrationen die Voltammetrie. Sie vereint hohe Empfindlichkeit und Präzision mit überschaubarem Aufwand und Kosten und wird oft zu Validierungszwecken verwendet. Im Gegensatz zu spektroskopischen Methoden hat die Voltammetrie durch ihre hohe Elementspezifität eine grosse Toleranz gegenüber Matrixeinflüssen. Sie kann zudem zwischen verschiedenen Oxidationszuständen unterscheiden, so zum Beispiel zwischen dem lebensnotwendigen Spurenelement Chrom(III) und seinem krebserregenden «Bruder» Chrom(VI).

Polarographie, Pulse und Präzision

Bei der Voltammetrie erfolgt die Konzentrationsbestimmung anhand von Strom-Spannungsmessungen. In der voltammetrischen Messzelle befindet sich eine Arbeitselektrode – im klassischen Fall eine stationäre Elektrode, in der Polarographie eine Quecksilbertropfelektrode –, zudem eine Gegenelektrode und eine dritte Elektrode, die als Referenzelektrode dient (Abbildung 1). An der Arbeitselektrode wird eine Spannung angelegt, die zur Oxidation oder Reduktion des Analyten führt. Über eine Spannungsrampe hinweg wird der resultierende Elektrolysestrom aufgezeichnet. Die Strom-Spannungskurve gibt Auskunft über Art und Konzentration der gelösten Substanz.

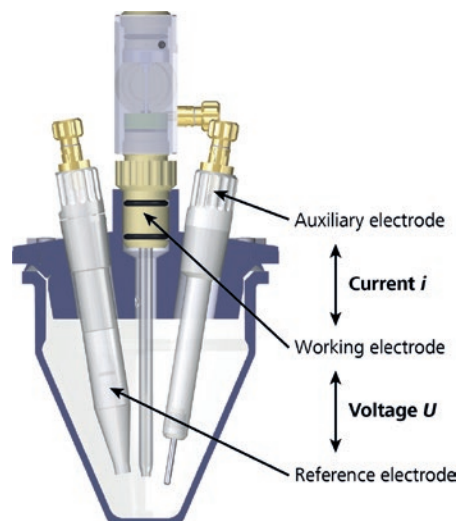


Abbildung 1. Das Elektrodensystem der voltammetrischen Messzelle besteht aus der Hilfelektrode (*auxiliary electrode*), der Arbeitselektrode (*working electrode*) und der Referenzelektrode (*reference electrode*). Der Strom i wird zwischen Hilfelektrode und Arbeitselektrode gemessen, die Spannung U zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode.

Metrohm Italiana führte alle Messungen mittels Stripping-Voltammetrie durch. Bei dieser Technik werden gelöste Metalle zunächst unter Anlegen einer Spannung als Metall oder als Komplex an der Quecksilberelektrode abgeschieden. Nach einer definierten Anreicherungszeit wird an die Arbeitselektrode eine Spannungsrampe angelegt, die die Auflösung des abgeschiedenen Analyten bewirkt. Hierbei, und nicht im Zuge der Anreicherung, wird der Strom gemessen, der der Quantifizierung dient; dann wird er im Voltammogramm gegen die Spannung aufgetragen.



Die Stripping-Voltammetrie ist empfindlicher als die konventionelle Polarographie, denn durch die vorhergehende Abscheidung des Analyten werden stärkere Ströme gemessen.

Die Messpräzision kann weiter erhöht werden, wenn, wie bei Metrohm Italiana, eine stufenförmige Spannungsrampe eingesetzt wird, der man kurze Spannungspulse überlagert. Verfahren, die derartige Spannungsrampen verwenden, laufen unter dem Namen «Differential-Puls-Polarographie», denn in der Strom-Spannungskurve werden nicht die einzelnen Messwerte aufgetragen, sondern jeweils die Differenz zwischen zwei Messpunkten – die erste Messung findet vor Pulsbeginn, die zweite am Pulsende statt (Abbildung 2). Man erhält dadurch ein Differential der herkömmlichen voltammetrischen Messkurve. Im Voltammogramm ergibt sich ein Peak, dessen Höhe proportional zur Konzentration des Analyten ist. Die Nachweisgrenzen der Differential-Puls-Polarographie liegen bei 10^{-7} – 10^{-8} mol/L.

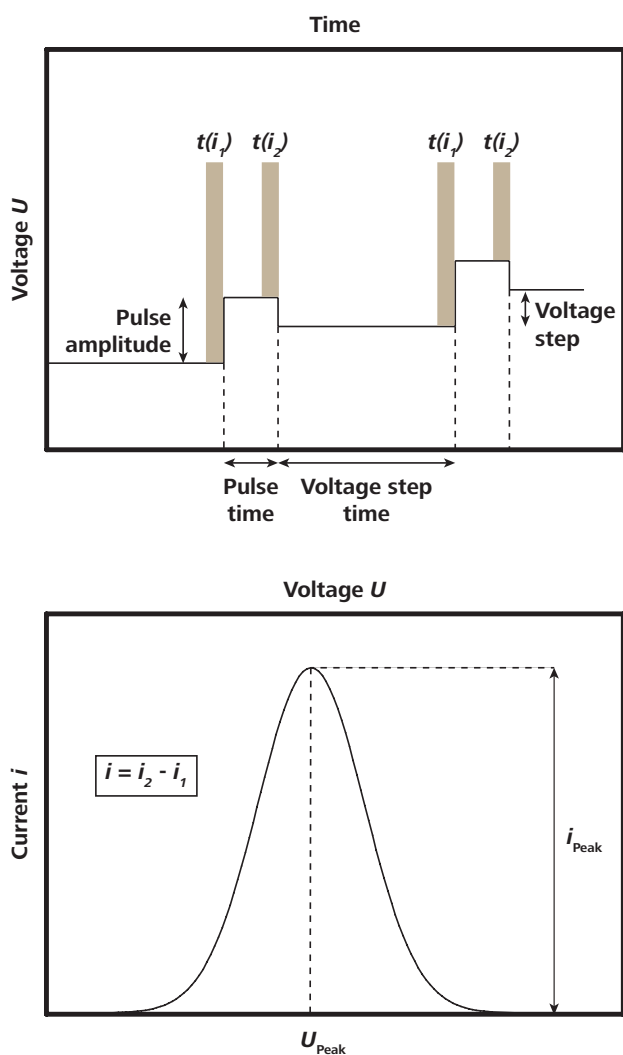


Abbildung 2. Anregungssignal (oben) und Strom-Spannungskurve (unten) in der Differential-Puls-Polarographie. Die hellbraunen Balken stellen die Zeitpunkte der Messungen dar.

Ergebnisse des Ringversuchs

An dem Ringversuch beteiligten sich insgesamt 428 Labors. In gespikten Trinkwasserproben ermittelten sie die Konzentrationen von Kupfer (Cu), Eisen (Fe), Aluminium (Al), Vanadium (V), Zink (Zn), Chrom (Cr), Mangan (Mn), Blei (Pb), Selen (Se) und Cadmium (Cd). Die Werte bewegen sich allesamt in den Größenordnungen der in der EU erlaubten Grenzwerte (Tabelle 1). Die am häufigsten verwendeten Methoden im Ringversuch waren AAS und ICP. Die Ergebnisse, die Metrohm Italiana mit dem 797 VA Computrace und der Multi-Mode-Elektrode im HMDE-Modus (hanging mercury drop electrode) ermittelte, weisen eine hohe Übereinstimmung mit den Mittelwerten aller Teilnehmer auf (Abbildung 3) und schneiden damit im Ringversuch sehr gut ab. Mit Nachweisgrenzen im ng/L-Bereich (Tabelle 1) sowie geringem Kosten- und Arbeitsaufwand ist die Voltammetrie ein unverzichtbares Werkzeug in der Spurenanalyse.

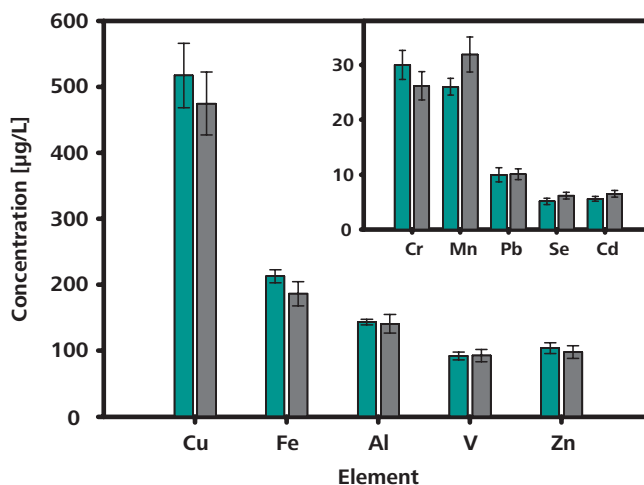


Abbildung 3. Die türkisfarbenen Balken zeigen die voltammetrischen Messdaten von Metrohm Italiana. Die Mittelwerte der Messungen aller teilnehmenden Labors sind grau dargestellt. Die Fehlerbalken stehen für die jeweilige Standardabweichung.



Tabelle 1. Nachweisgrenzen verschiedener Elemente mittels Voltammetrie (VA) und deren EU-Grenzwerte sowie WHO-Richtwerte für die Konzentration in Trinkwasser.

| Element | Nachweisgrenze VA | EU-Grenzwert | WHO-Richtwert |
|-------------|-------------------|--------------|---------------|
| Antimon | 0.2 µg/L | 5 µg/L | 20 µg/L |
| Arsen | 0.1 µg/L | 10 µg/L | 10 µg/L |
| Bismut | 0.5 µg/L | – | – |
| Cadmium | 0.05 µg/L | 5 µg/L | 3 µg/L |
| Chrom | 0.025 µg/L | 50 µg/L | 50 µg/L |
| Cobalt | 0.05 µg/L | – | – |
| Kupfer | 0.05 µg/L | 2000 µg/L | 2000 µg/L |
| Eisen | 0.05 µg/L | 200 µg/L | – |
| Blei | 0.05 µg/L | 10 µg/L | 10 µg/L |
| Quecksilber | 0.1 µg/L | 1 µg/L | 6 µg/L |
| Mangan | 2 µg/L | 50 µg/L | – |
| Molybdän | 0.05 µg/L | – | – |
| Nickel | 0.050 µg/L | 20 µg/L | 70 µg/L |
| Platin | 0.0001 µg/L | – | – |
| Rhodium | 0.0001 µg/L | – | – |
| Selen | 0.3 µg/L | 10 µg/L | 10 µg/L |
| Thallium | 0.05 µg/L | – | – |
| Wolfram | 0.2 µg/L | – | – |
| Uran | 0.025 µg/L | – | 30 µg/L |
| Zink | 0.050 µg/L | – | – |

Mehr zum Thema

Normen

Metrohm arbeitet normenkonform: eine Reihe von ISO-, DIN- und EPA-Normen beschreiben voltammetrische Methoden zur Spurenanalyse von Schwermetallen. Die wichtigsten Normen sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2. Normen, die voltammetrische Methoden zur Bestimmung von Schwermetallspuren beschreiben

| Normen | |
|--------------------|---|
| ISO 713 | Zinc – Determination of lead and cadmium contents. Polarographic method. |
| ISO 3856-4 | Paints and varnishes – Determination of »soluble“ metal content. Part 4. Determination of cadmium content. Flame atomic absorption spectrometric method and polarographic method. |
| ISO 6636-1 | Fruits, vegetables and derived products. Determination of zinc content. Part 1. Polarographic method. |
| EPA 7063 | Arsenic in aqueous samples and extracts by anodic stripping voltammetry (ASV) |
| EPA 7472 | Mercury in aqueous samples and extracts by anodic stripping voltammetry (ASV) |
| EPA 7198 | Cr(VI) in water by polarography |
| ASTM D 3557-02 | Standard Test Methods for Cadmium in Water |
| ASTM D 3559-03 | Standard Test Methods for Lead in Water |
| AOAC 968.16 | Fumaric acid in food. Polarographic method. |
| AOAC 972.24 | Lead in fish. Polarographic method. |
| AOAC 972.46 | Bismuth compounds in drugs |
| AOAC 979.17 | Lead in evaporated milk and fruit juice |
| DIN 38406, Teil 16 | Bestimmung von 7 Metallen (Zn, Cd, Pb, Cu, Tl, Ni, Co) mittels Voltammetrie in Wässern |
| DIN 38406, Teil 17 | Bestimmung von Uran – Verfahren mittels adsorptiver Stripping-Voltammetrie in Grund-, Roh- und Trinkwässern |
| DIN 38413, Teil 5 | EDTA und NTA in Wasserproben |
| HMSO/Br.Dept. Env. | Metal ions in marine and other waters: Zn, Cd, Pb, Cu, V, Ni, Co, U, Al, Fe |



Die Multi-Mode-Elektrode pro: die vielseitige Arbeitselektrode von Metrohm