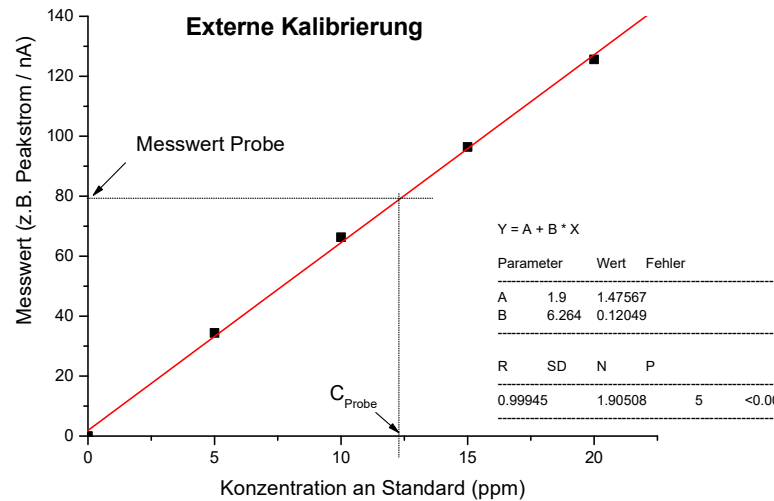


# Kalibrierverfahren / Anwendungsbeispiele aus der Voltammetrie

## a) Externer Standard



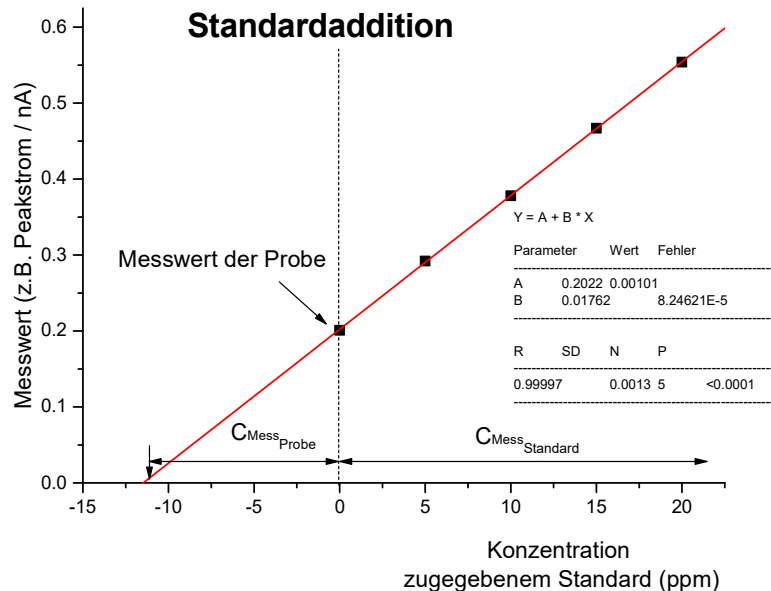
- ☛ zunächst wird mit **reinen Standardlösungen** (Standard = gleiche Verbindung/Element wie die Probe!!) aufsteigender Konzentration eine **Kalibriergerade** erstellt  
**WICHTIG: die Standardkonzentrationen müssen im Bereich der Probenkonzentratione sein! (ausprobieren!!!)** Im Idealfall liegt der Messwert für die Probe in der Mitte zwischen den Standardmesswerten
- ☛ anschließend wird in einem separaten Experiment die Probelösung gemessen
- ☛ aus der Geradengleichung  $y = a + bx$  ( $y =$  z.B. Stromhöhe);  $x = c$ ;  $a =$  Ordinatenabschnitt; im Idealfall 0;  $b =$  Steigung  $= n F A m_0$ ) kann die Probenkonzentration über

$$\frac{y - a}{b} = x = \frac{\text{Messwert}_{\text{Probe}} - a}{b} = \text{Messkonzentration}_{\text{Probe}} \text{ berechnet werden}$$

Vorteil	Nachteil
1 Kalibriergerade für viele Probemessungen	alle <b>Messbedingungen</b> müssen absolut <b>konstant</b> gehalten werden; z.B. Volumen der Lösung, Pulsamplitude (DPP), Anreicherungspotential (bei Stripping Techniken) Scanrate ( $\Delta E/\Delta t$ ) Empfindlichkeit ( $\mu A/V$ )
	bei unterschiedlicher Zusammensetzung von Probe und Standard – Fehler durch „ <b>Matrixeffekte</b> “

## b) Standardaddition

Der Standard ist (wie bei der externen Kalibrierung) das gleiche Element / die gleiche Verbindung wie die Probe



- ☛ zuerst wird die **reine Probe** gemessen
- ☛ dann erfolgt die **Zugabe von definierter Standardmenge zur Probelösung** ( $V_{\text{ges}}$  bleibt dabei konstant!!) und die Aufnahme des Voltammogramms nach jeder Standardzugabe
- ☛ Die Kalibriergerade  $y = a + bx$  geht jetzt nicht durch **Null** sondern durch  $a =$  Messwert der reinen Probelösung; aus dem **Schnittpunkt der Geraden mit der x-Achse ( $y = 0$ )** lässt sich die **(Mess)Konzentration der Probe** errechnen:  $x = \left| \frac{-a}{b} \right|$

für die Berechnung der tatsächlichen Probenkonzentration müssen noch eventuell vorgenommene Verdünnungen berücksichtigt werden.

Vorteil	Nachteil
<b>Matrixeffekte</b> werden <b>berücksichtigt</b> , da bei jeder Messung der gleiche Anteil an Probe + Matrix mitgemessen wird	<b>zeitaufwendiger</b> als die externe Kalibrierung, weil für jede Probe eine eigene Standardaddition gemacht werden muss

## b) Interner Standard

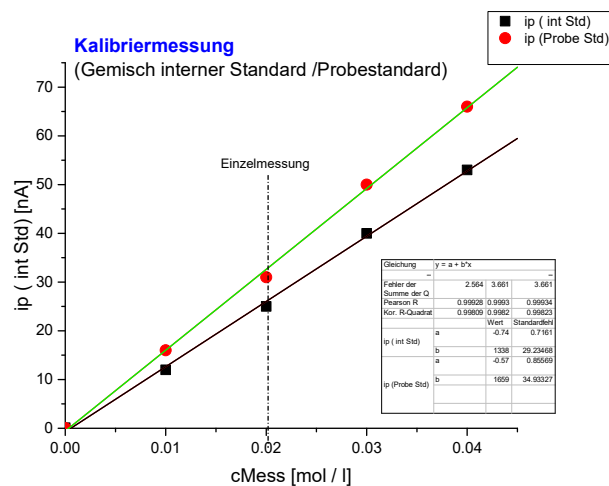
Dabei handelt es sich um eine von der Messmethode unabhängige Kalibriertechnik, die immer dann angewendet wird, wenn Beeinträchtigungen des Messsignals durch die Probematrix erwartet werden oder z.B. eine Probenvorbereitung angewendet werden muss, bei der unbekannte Verluste der Probe zu erwarten sind (z. B. Extraktionen,; fl:fl oder SPE = Solid Phase Extraction; Aufschlüsse)

Der zugegebene **Standard ist NICHT IDENTISCH** mit dem **Probeelement**, er muss aber **ähnliche physikalisch-chemische Eigenschaften** wie die Probe aufweisen

- z.B. **Spektroskopie:** gleicher **spektraler Bereich**, gleiche **Ionisierungstendenz**
- Elektrochemie:** ähnliches **Redoxverhalten**  
gleiche **Elektronenzahl**  
gleicher **Potentialbereich**  
gleiche **Löslichkeit**  
ähnliche **Kinetik der Redoxreaktion**
- Chromatographie:** gleiche **Löslichkeit**  
gleiche **Polarität**  
ähnliche **Retentionszeit**  
gleiche **Detektionsmöglichkeit (UV-Vis; EC; Fluoreszenz, MS)**

## Vorgangsweise

- a) **Kalibriermessung:** Es wird entweder nur eine einzelne Messung eines Gemisches mit bekannter Konzentration an Internem Standard und einem Standard der Probe durchgeführt, oder mehrere Messungen von Gemischen mit aufsteigenden Konzentrationen an internem Standard und Probestandard (= gleichzeitig ein Test auf die Linearität der Kalibrierfunktionen für den internen Standards und den Probestandard).



**Beispiel Voltammetrie:** Messwert<sub>DPP</sub> = Peakstrom

$$S_{\text{int Std}} = i_{\text{peak (int Std)}} = k_{(\text{int Std})} \cdot c_{\text{mess (int Std)}}$$

$$S_{\text{Probstd}} = i_{\text{peak (Probstd)}} = k_{(\text{Probe})} \cdot c_{\text{mess (Probstd)}}$$

Aus dem **Quotient der Messwertverhältnisse** (= Quotient der Signale (z.B. Peakströme) für Probstandard und internen Standard =  $S_{\text{Probstd}} / S_{\text{int Std}}$ ) **zum**

**Konzentrationsverhältnis** im gemessenen Gemisch ( $C_{\text{Probstd}} / C_{\text{int Std}}$ ) ergibt sich das Verhältnis der Proportionalitätskonstanten (der linearen Funktionen für internen Standard und Probstandard) = der sogenannte **Responsefaktor**

$$\frac{k_{(\text{Probe})}}{k_{(\text{int Std})}} = \frac{\frac{S_{\text{Probstd}}}{S_{\text{int Std}}}}{\frac{c_{\text{mess (Probstd)}}}{c_{\text{mess Int Std}}}} = \text{RESPONSEFAKTOR}$$

**b) Messung der unbekannt Probe nach Zugabe einer bekannten Standardmenge**

liefert wieder ein bestimmtes Signalverhältnis  $S_{\text{Probe}} / S_{\text{int Std}}$  ;

unter der Annahme, dass Probe und Standard bei der Probemessung die gleiche Proportionalität zwischen Mess-Signal und gemessener Konzentration aufweisen, wie bei der vorher durchgeführten Kalibriermessung gilt:

$$\left. \begin{array}{c} \frac{C_{\text{Probstd}}}{C_{\text{int Std}}} \\ \frac{S_{\text{Probstd}}}{S_{\text{int Std}}} \end{array} \right\} \text{Kalibriermessung} = \text{Responsefaktor} = \left. \begin{array}{c} \frac{C_{\text{Probe}}}{C_{\text{int Std}}} \\ \frac{S_{\text{Probe}}}{S_{\text{int Std}}} \end{array} \right\} \text{Probemessung}$$

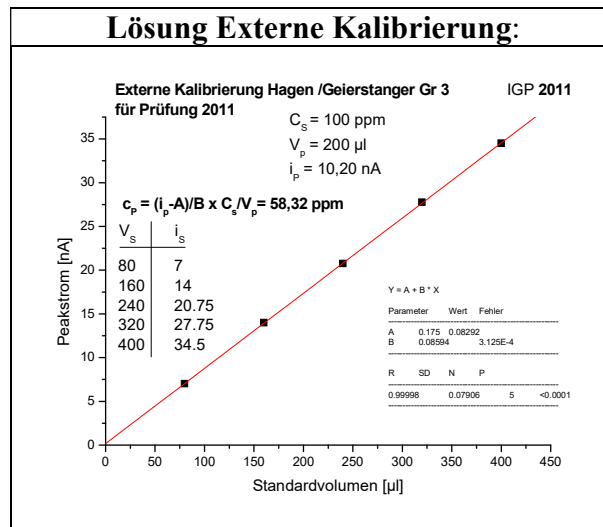
Vorteil	Nachteil
<b>äußerst robust</b> – Kalibriermessung und Probemessung müssen <u>weder am gleichen Tag noch am gleichen Gerät</u> durchgeführt werden, da davon ausgegangen werden kann, dass eventuelle systematische Fehler oder Verluste durch Probenvorbereitungen die Probe und den Standard gleichermaßen betreffen und das Signalverhältnis davon unabhängig ist.	Es kann schwierig sein, Verbindungen zu finden, die als interner Standard geeignet sind.
<b>Matrixeffekte</b> werden <b>berücksichtigt</b> , da bei der Probemessung der Standard in der gleichen „Matrix“ mitgemessen wird.	

## ANWENDUNGSBEISPIELE aus der Voltammetrie

- 1) **externe Kalibrierung:** definierte Standardvolumina (s. Tabelle) eines 100 ppm Pb Standards werden zu 20,0 ml Leitelektrolyt zugegeben und nach jeder Zugabe ein DP-Polarogramm gemessen. Die getrennt gemessene Pb - Probe (200  $\mu\text{l}$  in 20 ml Leitelektrolyt) liefert einen Peakstrom von 10,20 nA

Peakstrom [nA]	7,00	14,00	20,75	27,75	34,50	<b>10,20</b>
Zugabe an Std.[ $\mu\text{l}$ ]	80	160	240	320	400	<b>200 <math>\mu\text{l}</math> Probe</b>

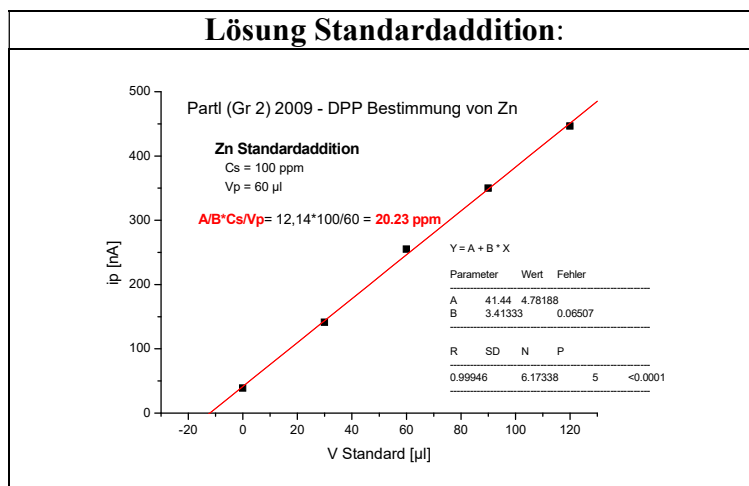
Berechne die Pb-Konzentration in der Probe in ppm



- 2) **Standardaddition:** 60  $\mu\text{l}$  Probe wird zu 10,0 ml Leitelektrolyt zugegeben und nach Aufnahme des DP-Polarogramms 4 mal 30  $\mu\text{l}$  100 ppm Zn Standard zugegeben und gemessen. Messwerte laut Tabelle.

Peakstrom [nA]	38.8	141.1	255.0	349.9	446.4
Zugabe an Std.[ $\mu\text{l}$ ]	0 (reine Probe)	30	60	90	120

Berechne die Zn-Konzentration in der Probe in ppm



- 3) **interner Standard**: Die Kalibriermessung ergab für eine Messlösung mit jeweils 0.5 ppm an Cd (interner Standard) und Zn –Standard (= Probestandard)(hergestellt durch Zugabe von jeweils 50 µl 100 ppm-Standard zu 10 ml Leitelektrolyt) folgende Peakhöhen:  $i_{p(Cd)} = 101,3$  nA und  $i_{p(Zn)} = 194,3$  nA.

Bei der Probenmessung wurden 150 µl unbekannte Zn-Probe (gleiche Probe wie bei Aufgabe 2) und 50 µl Cd-Standard (100 ppm) zu 10 ml Leitelektrolyt zugegeben und die Peakhöhen  $i_{p(Zn(Probe))} = 132,5$  nA und  $i_{p(Cd)} = 113,0$  nA erhalten. Berechne die Zn-Konzentration in der Probe in ppm.

<b>Lösung Interner Standard</b>	
$\frac{C_{Zn-Std}}{C_{Cd-Std}} = \frac{C_{Messlg-Zn-Probe}}{C_{Cd-Std-(Probelösung)}}$ $\frac{i_{Zn-Std}}{i_{Cd-Std}} = \frac{i_{Zn-Probe}}{i_{Cd-Std-(Probelösung)}}$	
<div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 5px;"> <math display="block">C_{Probe} = C_{Messlg} \cdot \frac{V_{Messlg}}{V_{Probezugabe}} = 20.38 \text{ ppm}</math> </div>	