



# TEA 4000

## Methodenhandbuch

DE3.B



*Jaroslav Heyrovský erfand die Polarographie – eine Unterkategorie der Voltametrie – im frühen 20. Jahrhundert. Seitdem wurden durch unterschiedliche Experten viele Methoden erfunden oder weiterentwickelt. Die Methoden, die in diesem Handbuch gesammelt wurden, sind eine Ansammlung an möglichen Applikationen für unseren Polarographen TEA 4000.*

*Für ihre geleistete Arbeit, Hilfe und Unterstützung möchten wir uns herzlich bedanken:*

**Prof. Dr. Jaroslav Heyrovský**

*Vater der Polarographie und Nobel-Preis-Träger*

**Prof. Dr. Ladislav Novotny**

*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences*

**Prof. Dr. Fritz Scholz**

*Institut für Biochemie, Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald*

**PD Dr. Heike Kahlert**

*Institut für Biochemie, Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald*

**Dipl.-Ing. Jürgen Behnert**

*GAT Gamma Analysentechnik GmbH*

**Dr. Markus Klink**

*NORDANTEC GmbH, Norddeutsche Analytik- und Messtechnik*

## A. Polarographie

1. Allgemeine Grundlagen.....	6
2. Probenvorbehandlung: Aufschlussmethoden für organische Substanzen.....	6
2.1. Säure-Aufschluss für höher belastete bzw. feste Proben.....	7
2.2. UV-Aufschluss für gering belastete Proben bzw. zur Nachbehandlung.....	7

## B. Anwendungen in der Wasseranalyse

1. Bestimmung von Nitrat	
1.1. Bestimmung von Nitrat I.....	8
1.2. Bestimmung von Nitrat II.....	10
2. Bestimmung von Nitrit.....	12
3. Bestimmung von Sulfiten und Thiosulfaten.....	14
4. Bestimmung von Cyaniden.....	16
5. Bestimmung von Schwermetallionen in Wasser	
5.1. Bestimmung von Cadmium, Blei und Kupfer in Wasser.....	18
5.2. Bestimmung von Zink, Cadmium, Blei und Kupfer.....	20
5.3. Bestimmung von Blei .....	22
5.4. Bestimmung von Zinn.....	24
5.5. Bestimmung von Blei und Zinn.....	26
5.6. Bestimmung von Thallium.....	28
5.7. Bestimmung von Thallium in Anwesenheit von Cadmium.....	30
5.8. Bestimmung von Nickel .....	32
5.9. Bestimmung von Cobalt .....	34
5.10. Bestimmung von Selen im Trinkwasser.....	36
5.10. Bestimmung von Selen in biologischen Proben.....	38
5.11. Bestimmung des Gesamtchromgehaltes.....	40
5.12. Bestimmung höherer Chromkonzentrationen in Wasser.....	42
5.13. Bestimmung von Vanadium.....	44
5.14. Bestimmung von Molybdän in Anwesenheit einer niedrigen Konzentration von störenden Metallen.....	46
5.15. Bestimmung geringer Mangankonzentrationen (<0,1mg/l).....	48
5.16. Bestimmung von Mangan mittels ASV.....	50
5.17. Bestimmung von Mangan und Eisen .....	52
6. Bestimmung von Phosphaten .....	54
7. Bestimmung von Sulfat in Wasser	
7.1. Bestimmung von Sulfat in Wasser I.....	56
7.2. Bestimmung von Sulfat in Wasser II.....	58

## C. Messungen mit der Quecksilber Film Elektrode (MFE)

1. Die Quecksilberfilmelektrode (MFE).....	60
2. Bestimmung von Zn, Cd, Pb und Cu in Wasser an einer MFE.....	62

**D. Weitere Anwendungen**

1. Bestimmung von Vitamin C in Fruchtsäften und Marmeladen.....	64
2. Bestimmung von Riboflavin.....	66
3. Bestimmung von Pyridoxin (Vitamin B6) in Multivitamin-tabletten.....	68
4. Bestimmung von Cumarin in Wodka.....	70
5. Bestimmung von Tartrazin.....	72
6. Bestimmung von Zn, Cd, Pb, Cu, Tl, Ni und Co in Wasser (nach DIN)	
6.1. Bestimmung von Zn, Cd, Pb und Cu.....	74
6.2. Bestimmung von Thallium.....	76
6.3. Bestimmung von Ni und Co.....	78
7. Bestimmung von Kupfer und Blei in Wein.....	80
8. Bestimmung von Zn, Pb und Cu in Zucker, Chillipulver und Chillisauce.....	82
9. Bestimmung von Eisen in Zucker.....	84
10. Bestimmung von Fruktose in Früchten und Fruchtsäften.....	86
11. Bestimmung von Antimon.....	88
12. Bestimmung von Arsen	
12.1. Bestimmung von Arsen I.....	90
12.2. Bestimmung von Arsen II.....	92
12.3. Bestimmung von Arsen durch anodische Stripping Voltammetrie.....	94
12.4 Bestimmung von Arsen in Phosphorsäure.....	96
13. Bestimmung von Beryllium	
13.1. Bestimmung von Beryllium I.....	98
13.2. Bestimmung von Beryllium II.....	100
14. Bestimmung von Aluminium.....	102
15. Bestimmung von Eisen(III) und Gesamteisen.....	104
16. Bestimmung von Quecksilber in Wässern	
16.1. Bestimmung von Quecksilber in Wässern (Gold Elektrode).....	106
16.2. Bestimmung von Quecksilber in Wässern (Glassy Carbon Elektrode).....	108
17. Bestimmung von Silber in Wässern.....	110

**E. Tribologische Untersuchungen**

18. Bestimmung von Cu, Cd, Pb, Zn und Fe in Schmieröl.....	112
18.1. Bestimmung von Cu, Pb, Cd und Zn.....	114
18.2. Bestimmung von Fe.....	115

**Anhang A:**

A1: Standard Lösungen.....	116
----------------------------	-----

**Appendix B: Kontaktinformationen**

B1: NORDANTEC GmbH.....	118
-------------------------	-----

## **A. Polarographie**

### **1. Allgemeine Grundlagen**

Voltammetrie ist eine elektrochemische Analysenmethode, die anhand von Strom-Spannungskurven Aussagen über Art und Menge der in einer gelösten Analyseprobe enthaltenen Stoffe zulässt. Die Messzelle enthält eine polarisierbare Arbeitselektrode, eine Hilfselektrode und eine Referenzelektrode (3 Elektroden Konfiguration). Die Arbeitselektrode kann eine Feststoffelektrode sein (Glasartiger Kohlenstoff, Gold, Platin) oder eine Quecksilber Elektrode. Von Polarographie spricht man insbesondere, wenn man eine Quecksilber Tropfelektrode als Arbeitselektrode einsetzt. Die Spannung zwischen den Elektroden wird variiert, der dabei fließende Strom wird gemessen. Redoxreaktionen der gelösten Substanzen führen zu einem erhöhten Strom an einem jeweils charakteristischem Potential, der von der Konzentration der gelösten Substanz abhängt.

Die Spannungskurve kann verschiedene Formen aufweisen, in positive/negative Richtung ansteigende Gleichspannung (DC) genauso wie ansteigende Gleichspannung mit aufmodulierten Rechteckpulsen (DP Differential-Puls Methode).

In der klassischen Polarographie wird eine ständig tropfende Quecksilber Elektrode als Arbeitselektrode verwendet. Moderne Polarographen wie das TEA 4000 führen Messungen am hängenden Quecksilber Tropfen durch, wodurch der Quecksilber Verbrauch drastisch reduziert wird. Außerdem kann am hängenden Tropfen auch die besonders empfindliche inverse oder Stripping Voltammetrie durchgeführt werden.

Bei der inversen Voltammetrie wird die zu analysierende Substanz zunächst auf der Oberfläche der Arbeitselektrode angereichert. Dazu wird für eine bestimmte Zeit (Anreicherungszeit) ein für die Anreicherung geeignetes Potential an die Elektroden angelegt. Anschließend wird die Spannungskurve so durchgeföhren, dass die angereicherte Substanz wieder in Lösung geht (Stripping). Durch den Anreicherungseffekt können im besten Fall Nachweisgrenzen bis 0,01 µg/l erreicht werden.

### **2. Probenvorbehandlung: Aufschlussmethoden für organische Substanzen**

Im allgemeinen müssen natürliche Proben vor einer polarographischen Bestimmung aufgeschlossen werden.

Das hat im Wesentlichen drei Gründe:

- a) die Spurenelemente müssen in wässriger Lösung in ionischer Form vorliegen,
- b) organische Verbindungen können die Spurenelemente komplexieren (maskieren) und damit der polarographischen Bestimmung entziehen und
- c) viele organische Verbindungen neigen zu einer starken Adsorption an der hydrophoben Oberfläche des Quecksilbers.

Je nach Belastung der Probe stehen dafür hauptsächlich zwei Aufschlussmethoden zur Verfügung:

**- Säure Aufschluss**

**- UV-Aufschluss**

## **2.1. Säure Aufschluss für höher belastete bzw. feste Proben**

<b>Prinzip</b>	Oxidative Zerstörung der organischen Matrix in der Wärme durch Zusatz eine Mineralsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{HClO}_4$ )
<b>Chemikalien</b>	<b>konzentrierte Mineralsäure</b> ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ 96 %, $\text{HNO}_3$ 65 %), <b><math>\text{H}_2\text{O}_2</math> 30 %</b> , Qualität der Chemikalien suprapur, um Blindwerte möglichst gering zu halten

### **Durchführung im offenen System**

10 ml bzw. 2 g der Probe werden in einen Kjeldahl-Kolben (Quarzglas) gegeben und mit 6 ml Säure versetzt. Nach Möglichkeit sollte die Säure einige Stunden bei Raumtemperatur im geschlossenen Kolben auf die Probe einwirken (z. B. über Nacht). Im Anschluss wird der Kolben langsam erhitzt. Nach einiger Zeit sollten Lösungen sich braun färben bzw. feste Proben verflüssigt sein. Dann kann tropfenweise Wasserstoffperoxid zur Aufschlussmischung gegeben werden, bis die Aufschlusslösung klar und farblos bleibt.

### **Achtung**

Die Zugabe von Wasserstoffperoxid darf nur tropfenweise und vorsichtig erfolgen (an der Wandung in die Reaktionsmischung laufen lassen), da die Reaktion mit der heißen Mineralsäure recht heftig ist.

### **Durchführung im geschlossenen System**

Dieser Aufschluss erfordert das Vorhandensein eines geeigneten Druck-Aufschlussystems (z. B. Mikrowellen-Aufschlussgerät). Er ist besonders geeignet für feste Probenmaterialien und flüchtige Substanzen (Blei, Quecksilber). Ca. 0.5 g der Probe werden mit konzentrierter Salpetersäure unter Zusatz von Wasserstoffperoxid unter hohem Druck und bei Temperaturen bis 170 °C aufgeschlossen. Die genauen Angaben zum Aufschluss liefert der Hersteller des Aufschlussgerätes.

### **Achtung**

Druckaufschlüsse mit Salpetersäure führen häufig zu keinem vollständigen Aufschluss. Darüber hinaus können sehr stabile organische Nitroverbindungen gebildet werden, die eine polarographische Bestimmung erheblich beeinträchtigen. Um diese Störungen zu vermeiden, empfiehlt sich eine Nachbehandlung mit UV-Licht.

## **2.2. UV-Aufschluss für gering belastete Proben bzw. zur Nachbehandlung**

<b>Prinzip</b>	UV-Photolyse, radikalische Oxidation der organischen Bestandteile
<b>Chemikalien</b>	<b><math>\text{H}_2\text{O}_2</math></b> <b>HCl</b>

### **Durchführung**

Die zu untersuchenden flüssigen Proben werden in Quarzreagenzgläser gefüllt und kreisförmig um einen Quecksilbermitteldruckstrahler angeordnet. Die Apparatur muss mit Wasser gekühlt werden, um eine Aufschlusstemperatur von 80 °C nicht zu überschreiten. Für eine effektivere Zerstörung der organischen Inhaltstoffe empfiehlt sich der Zusatz von Wasserstoffperoxid (max. 1 %). Die Aufschlussdauer richtet sich nach der Belastung der Probe und nach der Leistung der UV-Lampe. Die Aufschlussdauer kann gesenkt werden, wenn der Probe HCl zugesetzt wird (0.1 %).

## **B. Anwendungen in der Wasseranalyse**

### **1. Bestimmung von Nitrat**

#### **1.1. Bestimmung von Nitrat I**

**Prinzip** Reduktion der Nitrationen am Quecksilber unter Zusatz von Cer(III)-Ionen. Die Cer(III)-Ionen ermöglichen dabei den Transport der negativ geladenen Nitrationen zur negativ geladenen Elektrode. Dabei werden die Cer(III)-Ionen an der Quecksilberelektrode adsorbiert, wodurch die Nitrationen näher an die Kathodenoberfläche gebracht werden. Im starken elektrischen Feld werden die Nitrationen deformiert und letztendlich zu Ammoniak reduziert.

**Chemikalien** **Grundelektrolyt:**  
**wäßrige 0.4 M Ce<sup>3+</sup>-Lösung**  
 14.9 g CeCl<sub>3</sub> 7H<sub>2</sub>O/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

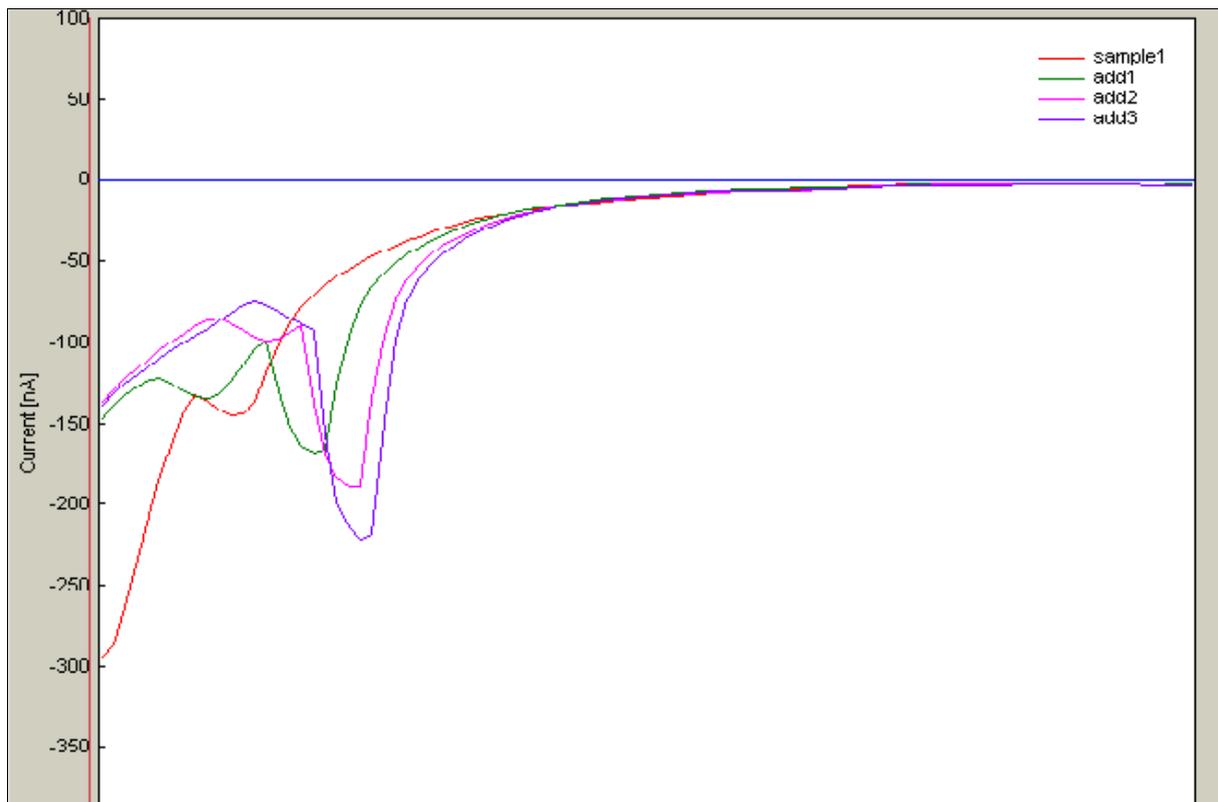
**Nitrat-Standardlösung (620 mg/l):**  
 0.1011 g KNO<sub>3</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**Methode** DP voltammetry

**Messlösung** - 4 ml der wässrigen Probe  
 - 2 ml Grundelektrolyt  
 - 14 ml destilliertes Wasser

#### **Parameter**

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-1200	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>fin</sub> [mV]	-1900	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	10	Pulse height [mV]	-50
		Pulse width [ms]	80



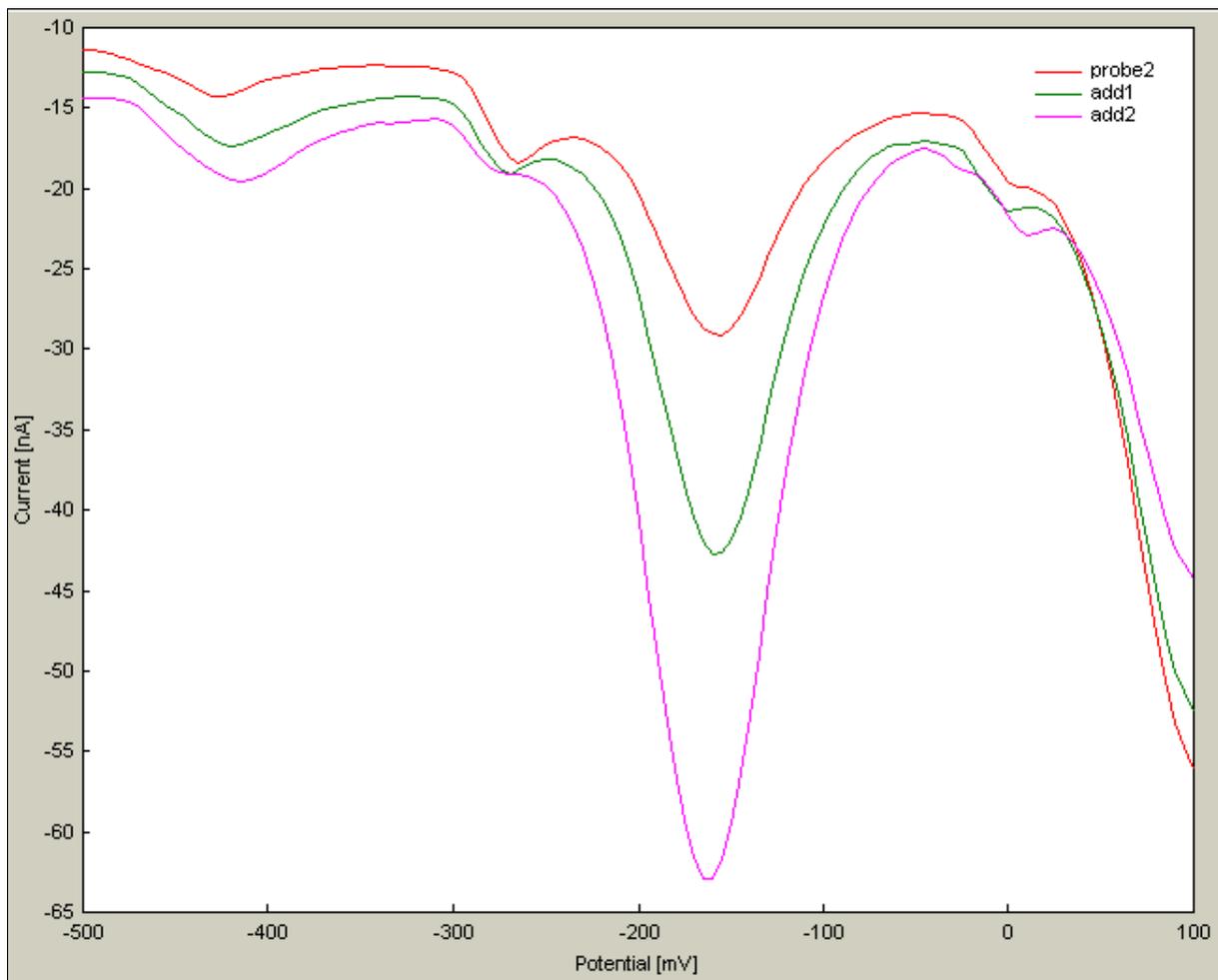
- Das Peakpotential von  $\text{NO}_3^-$  liegt bei  $-1.6$  V.
- Auswertung mit Standardaddition
- Das eingesetzte Cer(III)-chlorid muss nitratfrei sein.
- Während der Standardaddition kann der Peak zu positiveren Werten verschoben sein.
- Unter den angegebenen Bedingungen können zwei Peaks auftreten, der positivere wird zur Auswertung herangezogen.
- Nachweisgrenze  $0.04$  mg/l

## 1.2. Bestimmung von Nitrat II

- Prinzip** Voltammetrische Bestimmung von Nitrobenzoesäure.  
Zunächst erfolgt eine Umsetzung von Benzoesäure mit Nitrat in konzentrierter Schwefelsäure zu Nitrobenzoesäure. Diese kann kathodisch zu Aminobenzoesäure reduziert werden.
- Chemikalien** **Grundelektrolyt:**  
**0.01 M Benzoesäure in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**  
0.1221 g Benzoesäure / 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- Nitrat-Standardlösung (620 mg/l):**  
0.1011 g KNO<sub>3</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O
- Methode** DP stripping-HMDE
- Messlösung** Vorbereitung im Maßkolben:  
- 6 ml Grundelektrolyt  
- 2 ml Probe (bzw. Probe + Standardaddition Nitrat)  
- 80 s gut schütteln  
- anschließen 10 ml destilliertes Wasser addieren  
- nach dem Abkühlen auf 25 ml auffüllen und quantitativ in die Messzelle überführen

### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	+100	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>fin</sub> [mV]	-500	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	10	Accumulation potential [mV]	+100
		Accumulation time [s]	300
		Rest [s]	15
		Pulse height [mV]	-50
		Pulse width [ms]	80



- Peakpotential liegt bei – 158 mV
- Auswertung erfolgt über Standardaddition
- Nachweisgrenze 0.01 mg/l

## 2. Bestimmung von Nitrit

**Prinzip** Nitrit reagiert mit Diphenylamin. Das so gebildete Nitrosodiphenylamin kann voltammetrisch bestimmt werden, wobei die Nitrosogruppe reduziert wird.

**Chemikalien** **Grundelektrolyt:**  
**0.01M Diphenylamin-Lösung**  
 in einer Mischung aus Essigsäure und Methanol (1:1)  
 0.17 g Diphenylamin/ 100ml, auffüllen mit der Mischung

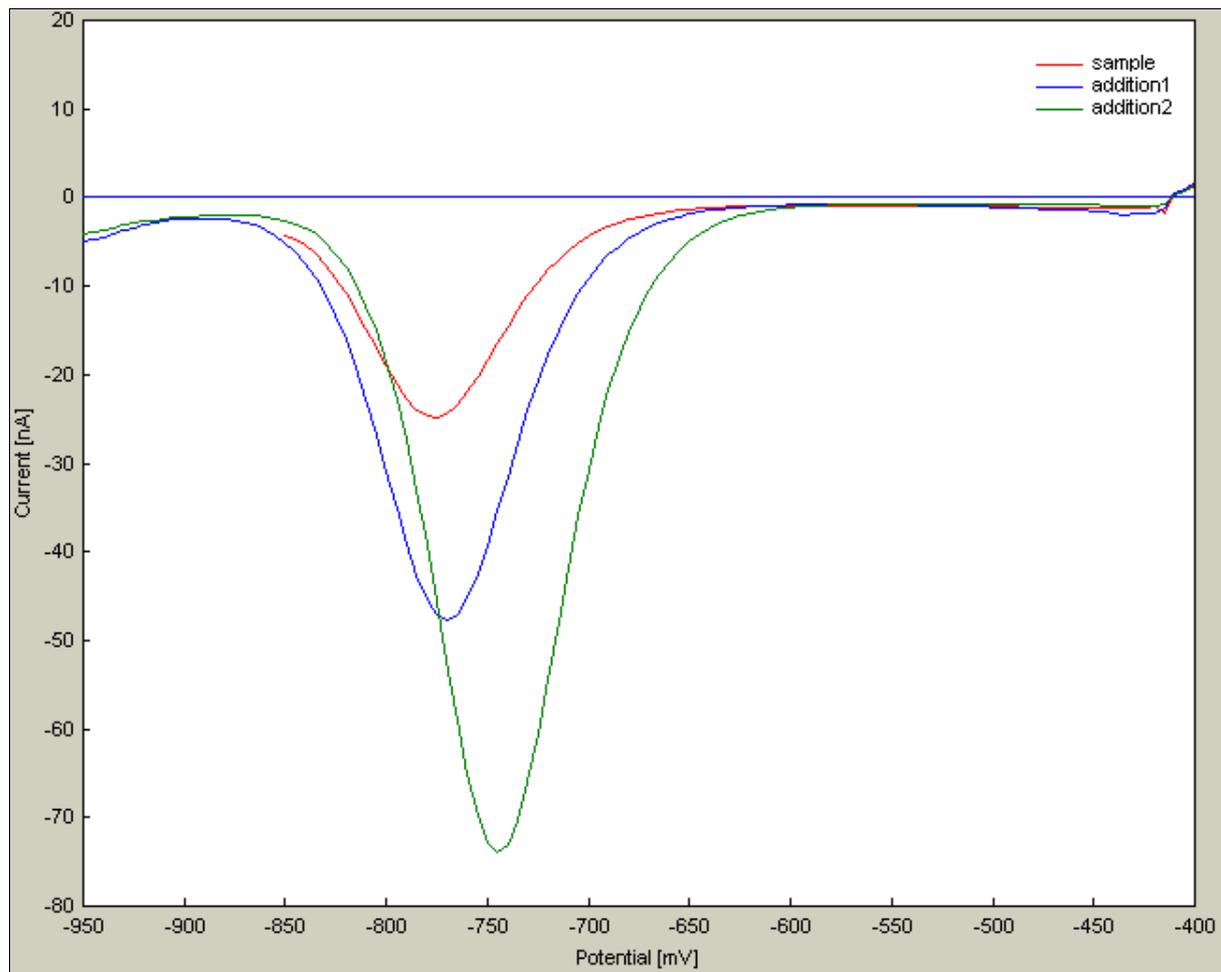
**Nitrit-Standardlösung (1 mg/ml):**  
 0.14997 g NaNO<sub>2</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O  
***muss täglich frisch angesetzt werden***

**Methode** DP-Voltammetrie

**Messlösung** - 16 ml der wässrigen Probe  
 - 4 ml Diphenylamin-Lösung

### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-400	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>fin</sub> [mV]	-950	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	20	Pulse height [mV]	50
		Pulse width [ms]	80



- Der Peak tritt bei - 0.75 V auf.
- Bei höheren Nitrit-Konzentrationen verschiebt sich der Peak leicht in positive Richtung.
- Auswertung mittels Standardaddition.
- Nachweisgrenze 8  $\mu\text{g/l}$

### 3. Bestimmung von Sulfiten und Thiosulfaten

**Prinzip** Die Anionen Sulfit und Thiosulfat werden mit Hilfe der cathodic stripping voltammetry (CSV) bestimmt.

**Chemikalien** **Grundelektrolyten:**  
**2 M NaOH**  
 8 g/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O  
**2 M Essigsäure**  
 11.4 ml Eisessig/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**Standardlösungen (1 mg/ml):**  
**Sulfit:** 0.15742 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O  
**Thiosulfat:** 0.22133 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

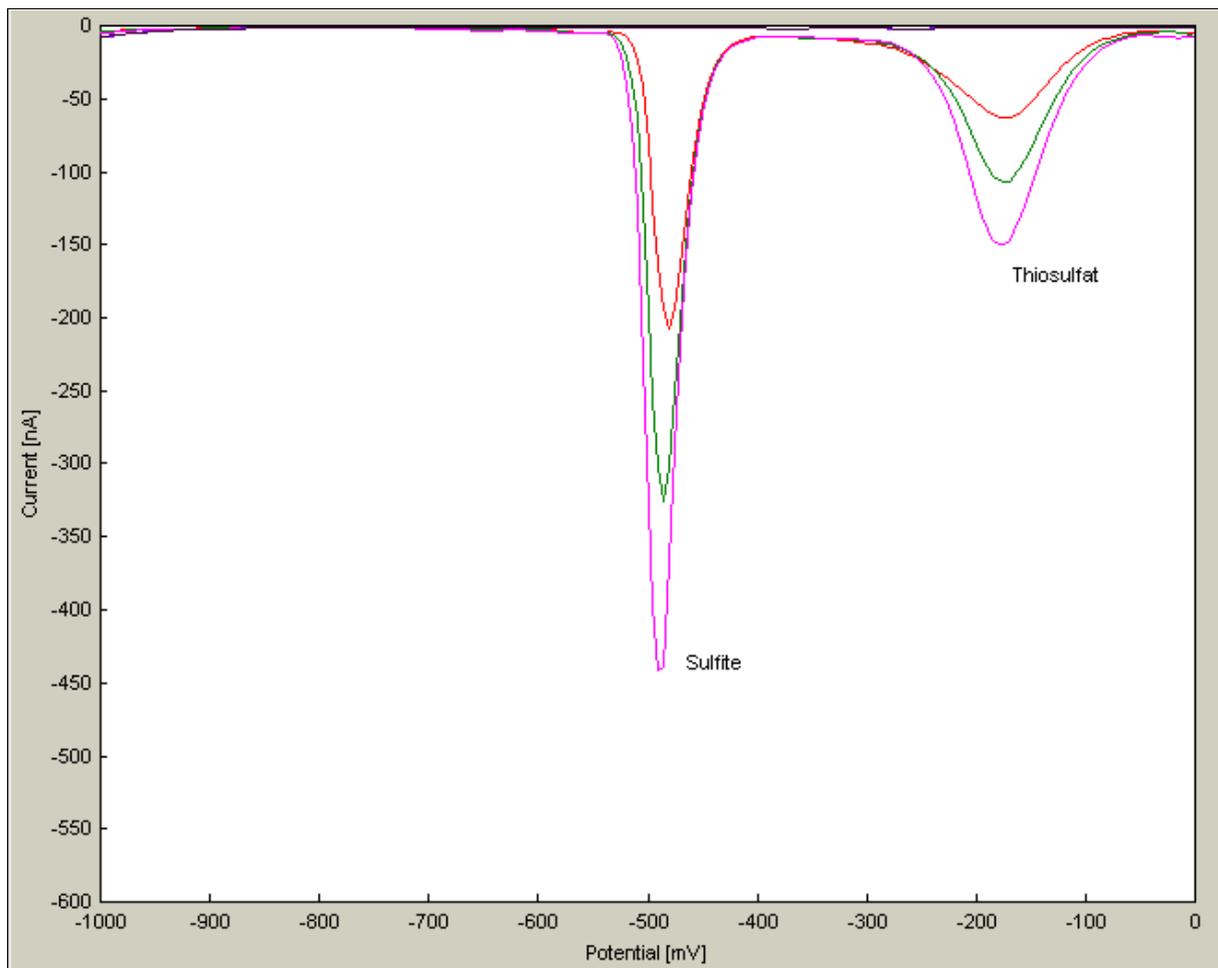
**Methode** DP stripping - HMDE

**Messlösung**

- 20 ml destilliertes Wasser
- 1 ml 2 M NaOH
- 2 ml 2 M Essigsäure
- 5 Minuten mit Inertgas spülen
- 1 bis 10 ml wässrige Probe

#### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	0	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>fin</sub> [mV]	-1000	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV·s <sup>-1</sup> ]	20	Accumulation potential [mV]	0
		Accumulation time [s]	60
		Rest [s]	10
		Pulse height [mV]	-50
		Pulse width [ms]	80



- Der Sulfitpeak tritt bei einem Potential von -480 mV auf, der Thiosulfatpeak bei einem Potential von -173 mV.
- Mit steigenden Konzentrationen verschieben sich die Peaks zu negativeren Potentialen.
- Eine Anreicherungszeit von 60 s ist empfehlenswert.
- Auswertung erfolgt mit Hilfe der Standardaddition.
- Nachweisgrenze für Sulfit 5 µg/l, Nachweisgrenze für Thiosulfat 20.5 µg/l

#### 4. Bestimmung von Cyaniden

**Prinzip** Freie Cyanidionen lassen sich direkt voltammetrisch bestimmen.  
Im Falle von komplex gebundenen Cyanidionen müssen diese vorher durch Destillation abgetrennt werden.

**Chemikalien** **Grundelektrolyt:**  
1.12 g **KOH**  
1.24 g **Borsäure**  
Einstellung des pH-Wertes auf 9.75 durch Zugabe von KOH  
im Maßkolben auf 100 ml mit H<sub>2</sub>O auffüllen

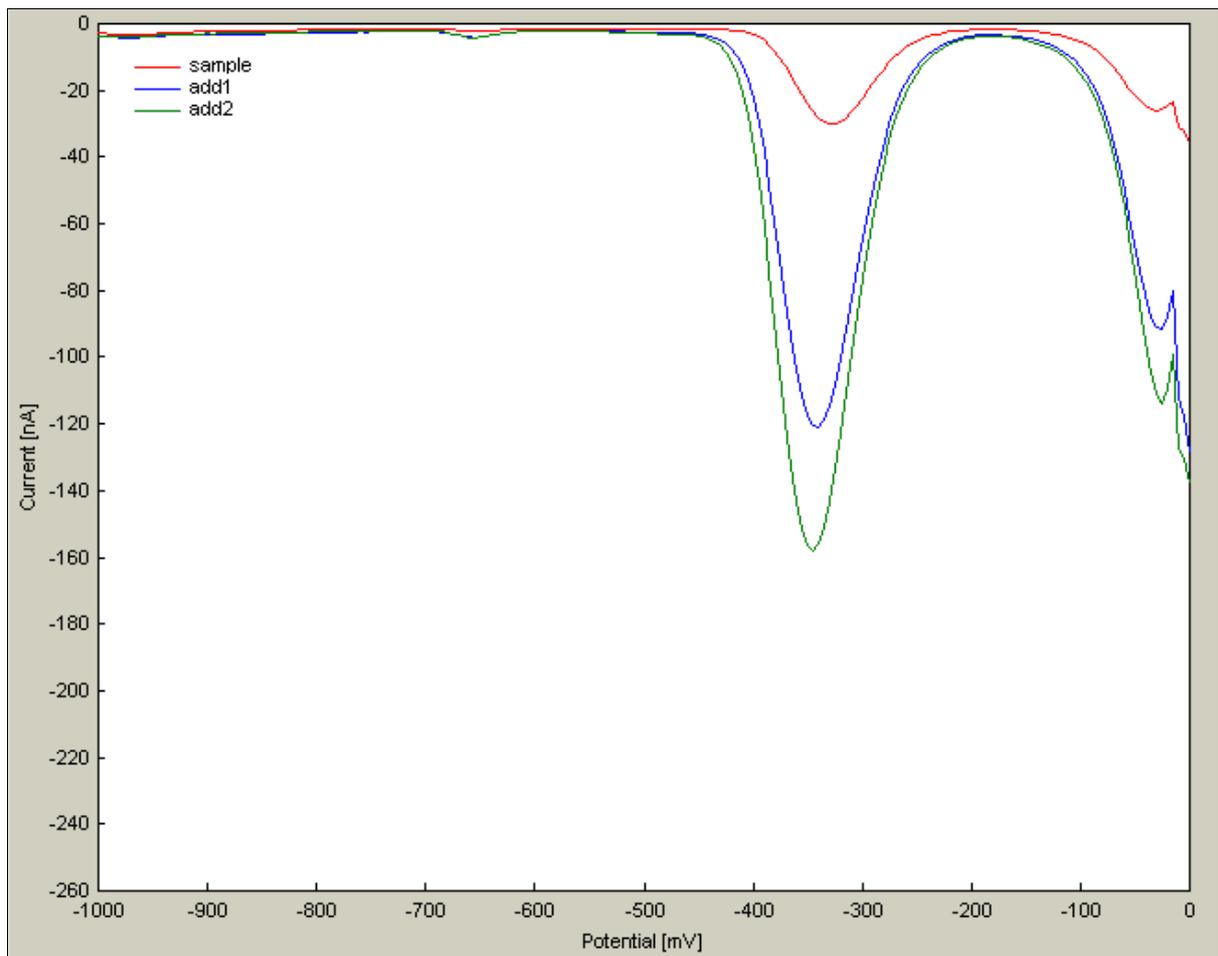
**CN<sup>-</sup> Standardlösung (1g/l):**  
(0.2503 g KCN, 0.56 g KOH/100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O)

**Methode** DP-Voltammetrie

**Messlösung** - 10 ml Grundelektrolyt werden zunächst mit Inertgas 5 Minuten gespült  
- danach Zugabe von 10 ml wässriger Probelösung

#### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	0	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>fin</sub> [mV]	-1000	Number of scans [1]	1-3
		Pulse height [mV]	50
		Pulse width [ms]	80



- Es treten zwei Peaks auf, deren Potentiale bei - 330 mV und -36 mV liegen.
- Der zweite Peak bei -330 mV wird zur Bestimmung verwendet. Die Auswertung erfolgt mittels Standardaddition.
- Die Bestimmung wird durch einen 1000fachen Überschuss an Sulfat, Nitrat und Phosphat nicht beeinträchtigt.
- Die komplexen Cyanide  $K_3Fe(CN)_6$ ,  $K_4Fe(CN)_6$  und  $K_2Ni(CN)_4$  stören die Bestimmung nicht,  $Zn(CN)_2$  und  $KZn(CN)_3$  führen bei einem 10fachen Überschuss zu Störungen.
- Bei einer Cyanidionen-Konzentration, die größer ist als 10 mg/l, muss der Anteil der wässrigen Probe in der Messlösung herabgesetzt werden.
- Nachweisgrenze 7  $\mu\text{g/l}$ .

## 5. Bestimmung von Schwermetallionen in Wasser

### 5.1. Bestimmung von Cadmium, Blei und Kupfer in Wasser

**Prinzip** Die Metalle werden mit Hilfe der anodic stripping voltammetry (ASV) an der hängenden Quecksilberelektrode bestimmt.

**Chemikalien** **Grundelektrolyt:**  
**0.1 M Essigsäure/Natriumacetatpuffer, 0.25 M NaCl**  
 5.7 ml **Eisessig**  
 8.2034 g **NaCH<sub>3</sub>COO**  
 14.611 g **NaCl**  
 auffüllen auf 1 l

**Standardlösungen (1 g/l):**

**Cd<sup>2+</sup>:** 0.2282 g CdSO<sub>4</sub>, 0.9 ml konz. HCl/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**Pb<sup>2+</sup>:** 0.1599 g Pb(NO<sub>3</sub>), 0.6 ml konz. HNO<sub>3</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O **oder**  
 0.1831 g Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 3H<sub>2</sub>O, 0.6 ml konz. HNO<sub>3</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**Cu:** 0.3929 g CuSO<sub>4</sub> 5H<sub>2</sub>O, 0.6 ml konz. HNO<sub>3</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

Die Standardlösungen werden 1:10 bzw. 1:100 verdünnt.

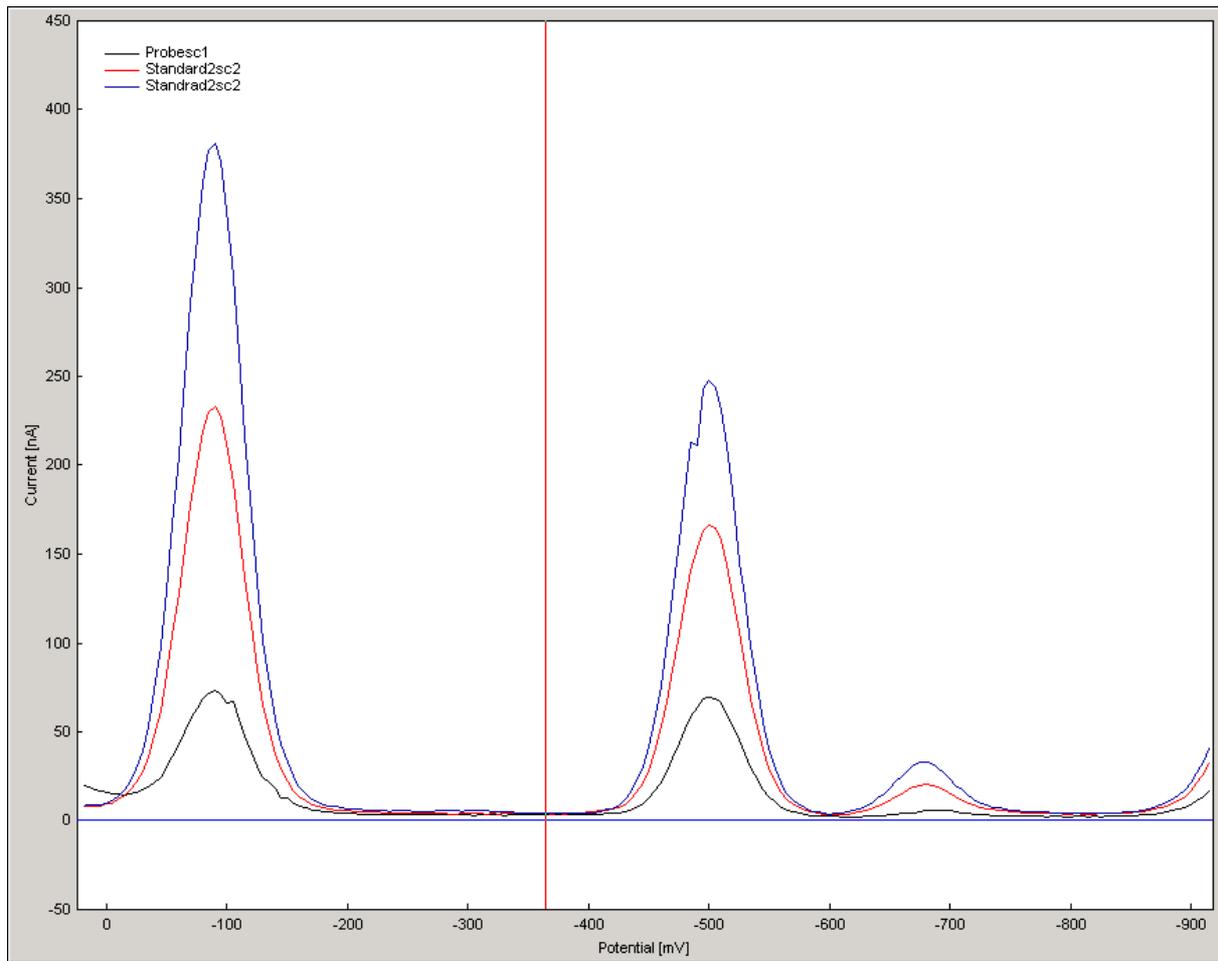
**Methode** DP stripping-HMDE

**Messlösung** - 10 ml Wasserprobe  
 - 10 ml Grundelektrolyt-Lösung

Wasserproben, die nur gering mit organischen Verbindungen belastet sind, können direkt verwendet werden, andere Proben müssen einem Aufschluss unterzogen werden (siehe A).

#### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-900	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>fin</sub> [mV]	0	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	20	Accumulation potential [mV]	-900
		Accumulation time [s]	15-300
		Rest [s]	10-15
		Pulse height [mV]	50
		Pulse width [ms]	80



- In dem Grundelektrolyten liegen die Peaks bei folgenden Potentialen:  
Cu bei -100 mV, Pb bei -500 mV, Cd bei 680 mV.
- Auswertung erfolgt mittels Standardaddition oder Kalibrierkurve.
- Bei sehr geringen Schwermetallkonzentrationen empfiehlt sich eine Blankkorrektur.
- Die Anreicherungszeit richtet sich nach der Konzentration der Schwermetalle. Bei hohen Konzentrationen kann es bei zu langen Anreicherungszeiten zu einer Sättigung der Elektrodenoberfläche kommen. Anreicherungszeiten über 300 s sind nicht sinnvoll.
- Nachweisgrenzen richten sich nach der Reinheit der verwendeten Chemikalien, unter optimalen Bedingungen liegen sie für Cd, Cu und Pb bei 0.05 µg/l.

## 5.2. Bestimmung von Zink, Cadmium, Blei und Kupfer

**Prinzip** Die Metalle werden mit Hilfe der anodic stripping voltammetry (ASV) an der hängenden Quecksilberelektrode bestimmt.

**Chemikalien** **Grundelektrolyt:**  
**0.1 M Essigsäure/Natriumacetatpuffer, 0.25 M NaCl**  
 5.7 ml **Eisessig**  
 8.2034 g **NaCH<sub>3</sub>COO**  
 14.611 g **NaCl**  
 auffüllen auf 1 l

**Standardlösungen (1 g/l):**

**Cd<sup>2+</sup>:** 0.2282 g CdSO<sub>4</sub>, 0.9 ml konz. HCl/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**Pb<sup>2+</sup>:** 0.1599 g Pb(NO<sub>3</sub>), 0.6 ml konz. HNO<sub>3</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O **oder**  
 0.1831 g Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 3H<sub>2</sub>O, 0.6 ml konz. HNO<sub>3</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**Cu:** 0.3929 g CuSO<sub>4</sub> 5H<sub>2</sub>O, 0.6 ml konz. HNO<sub>3</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**Zn<sup>2+</sup>:** 0.4399 g ZnSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O, 0.9 ml konz. HCl/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

Die Standardlösungen werden 1:10 bzw. 1:100 verdünnt.

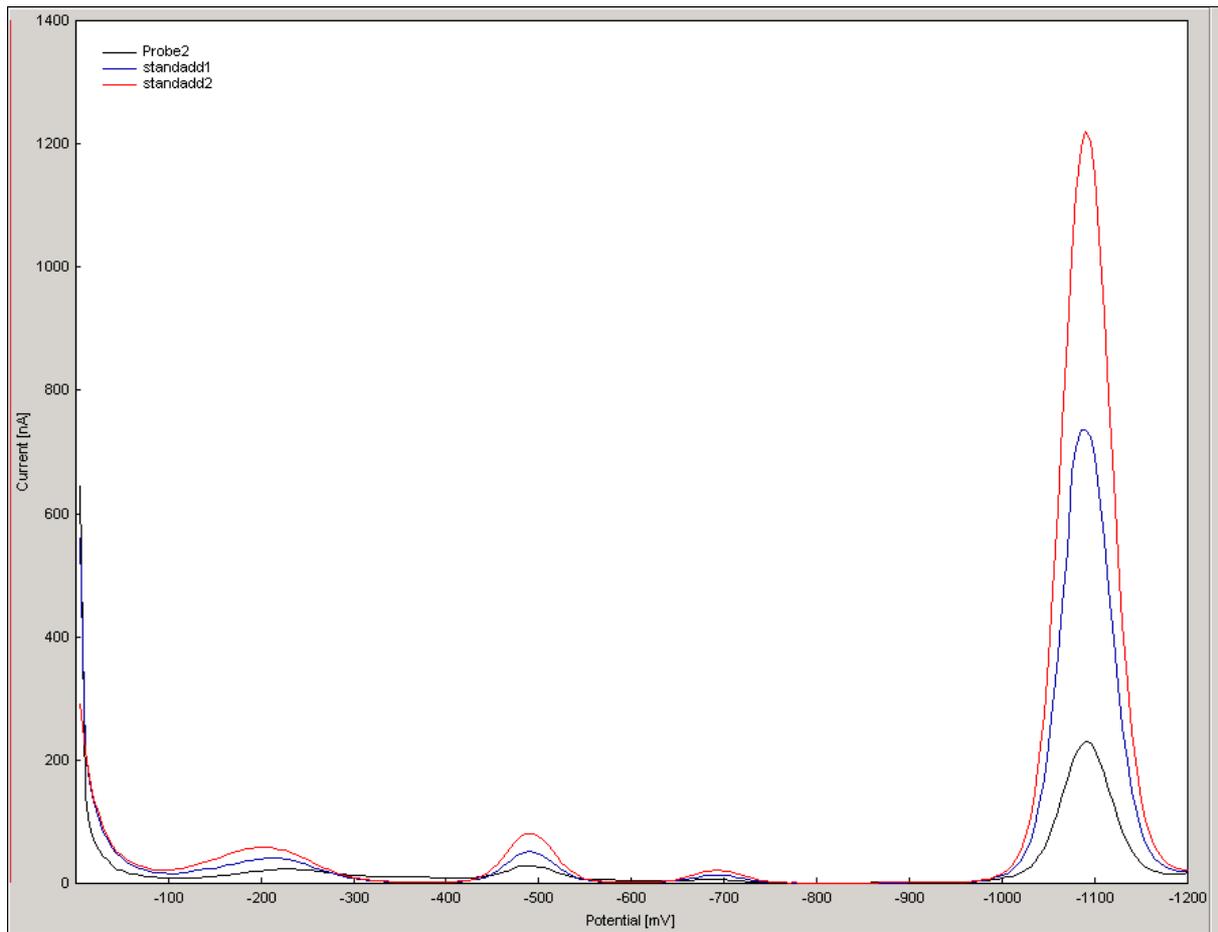
**Methode** DP stripping-HMDE

**Messlösung** - 10 ml Wasserprobe  
 - 10 ml Grundelektrolyt-Lösung

Wasserproben, die nur gering mit organischen Verbindungen belastet sind, können direkt verwendet werden, andere Proben müssen einem Aufschluss unterzogen werden (siehe A).

### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-1200	Inert gas [s]	600-300
Final E <sub>fin</sub> [mV]	0	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	20	Accumulation potential [mV]	-1200
		Accumulation time [s]	15-300
		Rest [s]	10
		Pulse height [mV]	50
		Pulse width [ms]	80



- In dem Grundelektrolyten liegen die Peaks bei folgenden Potentialen:  
Cu bei -200 mV, Pb bei -500 mV, Cd bei -680 mV, Zn bei -1100 mV.
- Auswertung erfolgt mittels Standardaddition oder Kalibrierkurve.
- Bei sehr geringen Schwermetallkonzentrationen empfiehlt sich eine Blankkorrektur.
- Die Anreicherungszeit richtet sich nach der Konzentration der Schwermetalle. Bei hohen Konzentrationen kann es bei zu langen Anreicherungszeiten zu einer Sättigung der Elektrodenoberfläche kommen. Anreicherungszeiten über 300 s sind nicht sinnvoll.
- Nachweisgrenzen richten sich nach der Reinheit der verwendeten Chemikalien, unter optimalen Bedingungen liegen sie für Cd, Cu und Pb bei 0.05 µg/l.
- Zur Verhinderung der Bildung von intermetallischen Verbindungen siehe Abschnitt C1.

### 5.3. Bestimmung von Blei

**Prinzip** Blei wird durch die anodic stripping voltammetry (ASV) an der hängenden Quecksilberelektrode bestimmt.

**Chemikalien** **Grundelektrolyt:**  
**1 M HNO<sub>3</sub>**  
 4.2 ml konz. HNO<sub>3</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**Standard-Lösung (1mg/1ml):**  
**Pb<sup>2+</sup>:** 0.1599 g Pb(NO<sub>3</sub>), 0.6 ml konz. HNO<sub>3</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O **oder**  
 0.1831 g Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 3H<sub>2</sub>O, 0.6 ml konz. HNO<sub>3</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

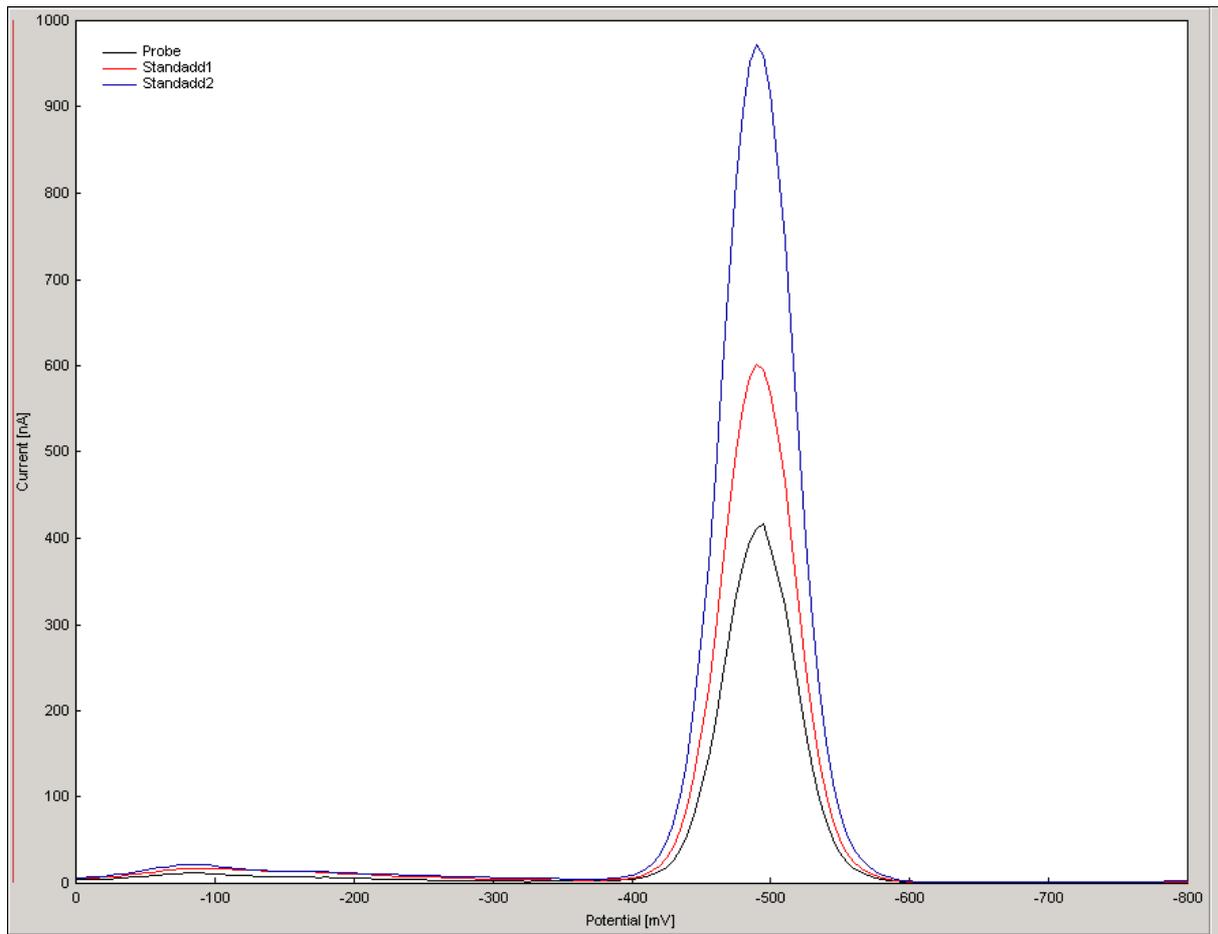
Die Standardlösung muss 1:10 bzw. 1:100 verdünnt werden.

**Methode** DP stripping-HMDE

**Messlösung** - 20 ml Probe  
 - 2 ml 1 M HNO<sub>3</sub>

#### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-800	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>fin</sub> [mV]	0	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	20	Accumulation potential [mV]	-800
		Accumulation time [s]	15-300
		Rest [s]	10-15
		Pulse height [mV]	50
		Pulse width [ms]	80



- Der Bleipeak tritt bei -500 mV auf.
- Auswertung erfolgt mittels Standardaddition oder Kalibrierkurve.
- Bei sehr geringen Schwermetallkonzentrationen empfiehlt sich eine Blankkorrektur.
- Die Anreicherungszeit richtet sich nach der Konzentration der Bleiionen. Bei hohen Konzentrationen kann es bei zu langen Anreicherungszeiten zu einer Sättigung der Elektrodenoberfläche kommen. Anreicherungszeiten über 300 s sind nicht sinnvoll.
- Nachweisgrenze bei 1 µg/l.

#### 5.4. Bestimmung von Zinn

**Prinzip** Zinn wird mit Hilfe der anodic stripping voltammetry (ASV) an der hängenden Quecksilberelektrode bestimmt.

**Chemikalien** **Methanol**

**4.8 M HCl:**

40 ml konz. HCl/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**Sn<sup>2+</sup>- Standard-Lösung (1 g/l):**

0.01901g SnCl<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O, 9 ml konz. HCl/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

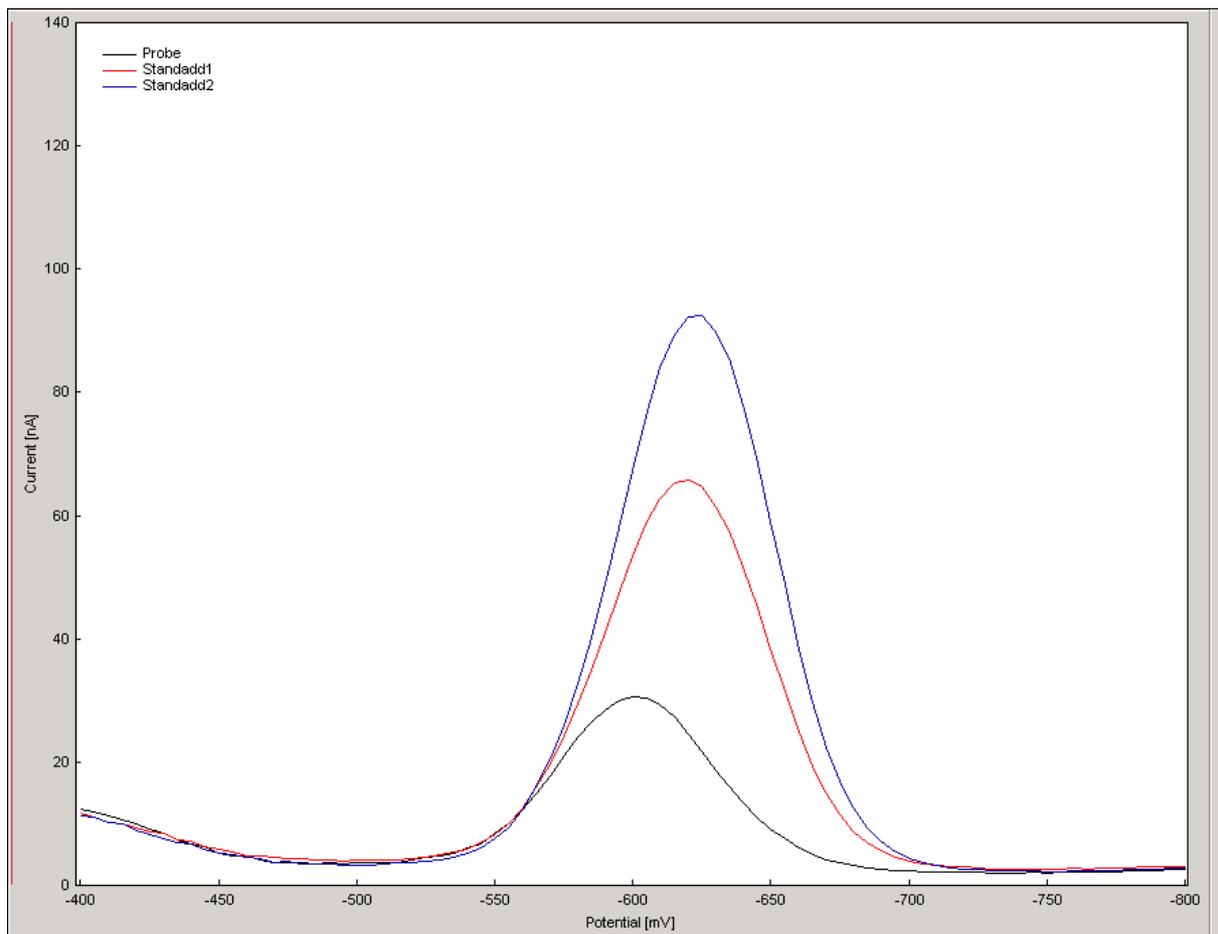
**Methode** DP stripping-HMDE

**Messlösung**

- 10 ml Probe
- 5 ml 4.8 M Hcl
- 5 min mit Stickstoff spülen
- Zugabe von 5 ml Methanol

**Parameter**

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-900	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>in</sub> [mV]	-50	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	20	Accumulation potential [mV]	-900
		Accumulation time [s]	15-300
		Rest [s]	10-15
		Pulse height [mV]	50
		Pulse width [ms]	80



- Der Zinnpeak tritt bei -600 mV auf und verschiebt sich bei höheren Konzentrationen zu negativeren Potentialen.
- Auswertung erfolgt mittels Standardaddition.
- Bei sehr geringen Schwermetallkonzentrationen empfiehlt sich eine Blankkorrektur.
- Nachweisgrenze bei 10 µg/l.

## 5.5. Bestimmung von Blei und Zinn

**Prinzip** Die Metalle werden mit Hilfe der anodic stripping voltammetry (ASV) an der hängenden Quecksilberelektrode bestimmt.

**Chemikalien** **Grundelektrolyt:**  
1 Volumenanteil konz. HCl und 9 Anteile Methanol oder Ethanol

**Standard-Lösungen (1mg/1ml):**

**Sn<sup>2+</sup>:** 0.01901 g SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 9 ml konz. HCl/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**Pb<sup>2+</sup>:** 0.1599 g Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 0.6 ml konz. HNO<sub>3</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O **oder**  
0.1831 g Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O, 0.6 ml konz. HNO<sub>3</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

Die Standardlösungen müssen 1:10 bzw. 1:100 verdünnt werden.

**Methode** DP stripping-HMDE

**Messlösung** - 2 ml Probe  
- 18 ml Grundelektrolyt

**Parameter**

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-950	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>fin</sub> [mV]	-150	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	5-20	Accumulation potential [mV]	-950
		Accumulation time [s]	15-300
		Rest [s]	10-15
		Pulse height [mV]	50
		Pulse width [ms]	80

- Der Bleipeak tritt bei -500 mV auf, der Zinnpeak bei -650 mV.
- Auswertung erfolgt mittels Standardaddition.
- Bei sehr geringen Schwermetallkonzentrationen empfiehlt sich eine Blankkorrektur.
- Nachweisgrenzen für Blei- und Zinnionen bei 10 µg/l.

## 5.6. Bestimmung von Thallium

**Prinzip** Thallium wird mit Hilfe der anodic stripping voltammetry (ASV) an der hängenden Quecksilberelektrode bestimmt.

**Chemikalien** konz. HNO<sub>3</sub> suprapur

**Tl<sup>+</sup>- Standard-Lösung (1 g/l):**

0.1303 g TlNO<sub>3</sub>, 0.6 ml konz. HNO<sub>3</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

Die Standardlösung muss 1:10 bzw. 1:100 verdünnt werden.

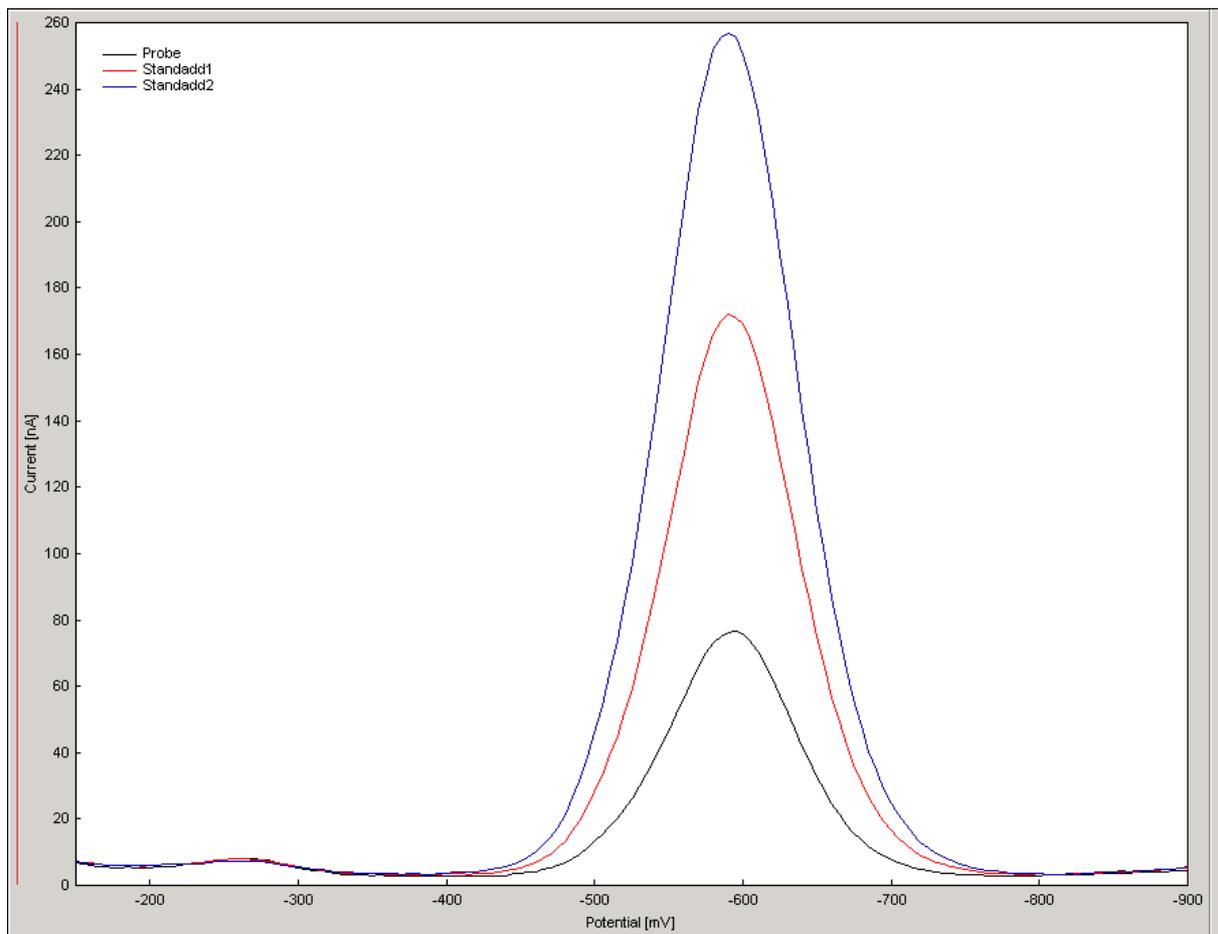
**Methode** DP stripping-HMDE

**Messlösung** - 50 ml Probe, 1 ml HNO<sub>3</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O  
- davon 20 ml in die Messzelle überführen

Wasserproben, die nur gering mit organischen Verbindungen belastet sind, können direkt verwendet werden, andere Proben müssen einem Aufschluss unterzogen werden (siehe A).

### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-900	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>fin</sub> [mV]	-150	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	20	Accumulation potential [mV]	-900
		Accumulation time [s]	15-900
		Rest [s]	15
		Pulse height [mV]	50
		Pulse width [ms]	80



- Der Thalliumpeak liegt bei -600 mV.
- Auswertung erfolgt mittels Standardaddition.
- Bei sehr geringen Schwermetallkonzentrationen empfiehlt sich eine Blankkorrektur.
- Nachweisgrenzen für Thalliumionen bei 0.05 µg/l.
- Achtung: Dieser Nachweis wird empfindlich durch die Anwesenheit von Cadmiumionen gestört (siehe Versuch 5.7.)

### 5.7. Bestimmung von Thallium in Anwesenheit von Cadmium

**Prinzip** Thallium wird mit Hilfe der anodic stripping voltammetry (ASV) an der hängenden Quecksilberelektrode bestimmt.

**Chemikalien** **Grundelektrolyt:**  
**0.2 M Acetat-Puffer mit einem pH von 4.4**  
 11.4 ml **Eisessig**  
 16.407 g **CH<sub>3</sub>COONa**  
 auffüllen auf 1 l mit H<sub>2</sub>O

**Tl<sup>+</sup>- Standard-Lösung (1 g/l):**  
 0.1303 g TlNO<sub>3</sub>, 0.6 ml konz. HNO<sub>3</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**10 mM EDTA:**  
 0.292 g/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

Die Standardlösung muss 1:10 bzw. 1:100 verdünnt werden.

**Methode** DP stripping-HMDE

**Messlösung**

- 50 ml Probe
- 10 ml 10 mM EDTA
- auf 100 ml auffüllen mit 0.2 M Acetatpuffer
- davon 20 ml in die Messzelle überführen

Die Wasserproben müssen vor der Analyse einem Aufschluss unterzogen werden (siehe A).

#### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-900	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>fin</sub> [mV]	-150	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	20	Accumulation potential [mV]	-900
		Accumulation time [s]	15-900
		Rest [s]	15
		Pulse height [mV]	50
		Pulse width [ms]	80

- Der Thalliumpeak liegt bei -550 mV.
- Auswertung erfolgt mittels Standardaddition.
- Bei sehr geringen Schwermetallkonzentrationen empfiehlt sich eine Blankkorrektur.
- Nachweisgrenzen für Thalliumionen bei 0.05 µg/l.

## 5.8. Bestimmung von Nickel

**Prinzip** Nickel wird mit Hilfe der AdSV (adsorptive stripping voltammetry) bestimmt. Dabei werden die Nickelionen mit DMG komplexiert. Die gebildeten komplexen Teilchen werden an der Quecksilberelektrode adsorbiert und damit angereichert. Im Bestimmungsschritt werden die angereicherten Nickelionen reduziert.

**Chemikalien** **NH<sub>3</sub> konz.**

**NH<sub>4</sub>Cl**

**0.1 % Lösung von Dimethylglyoxim (DMG) in Ethanol:**

0.1 g DMG/ 100 ml, auffüllen mit Ethanol

**Ni<sup>2+</sup> - Standardlösung (1 g/l):**

0.4784 g NiSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, 0.9 ml konz. HCl/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

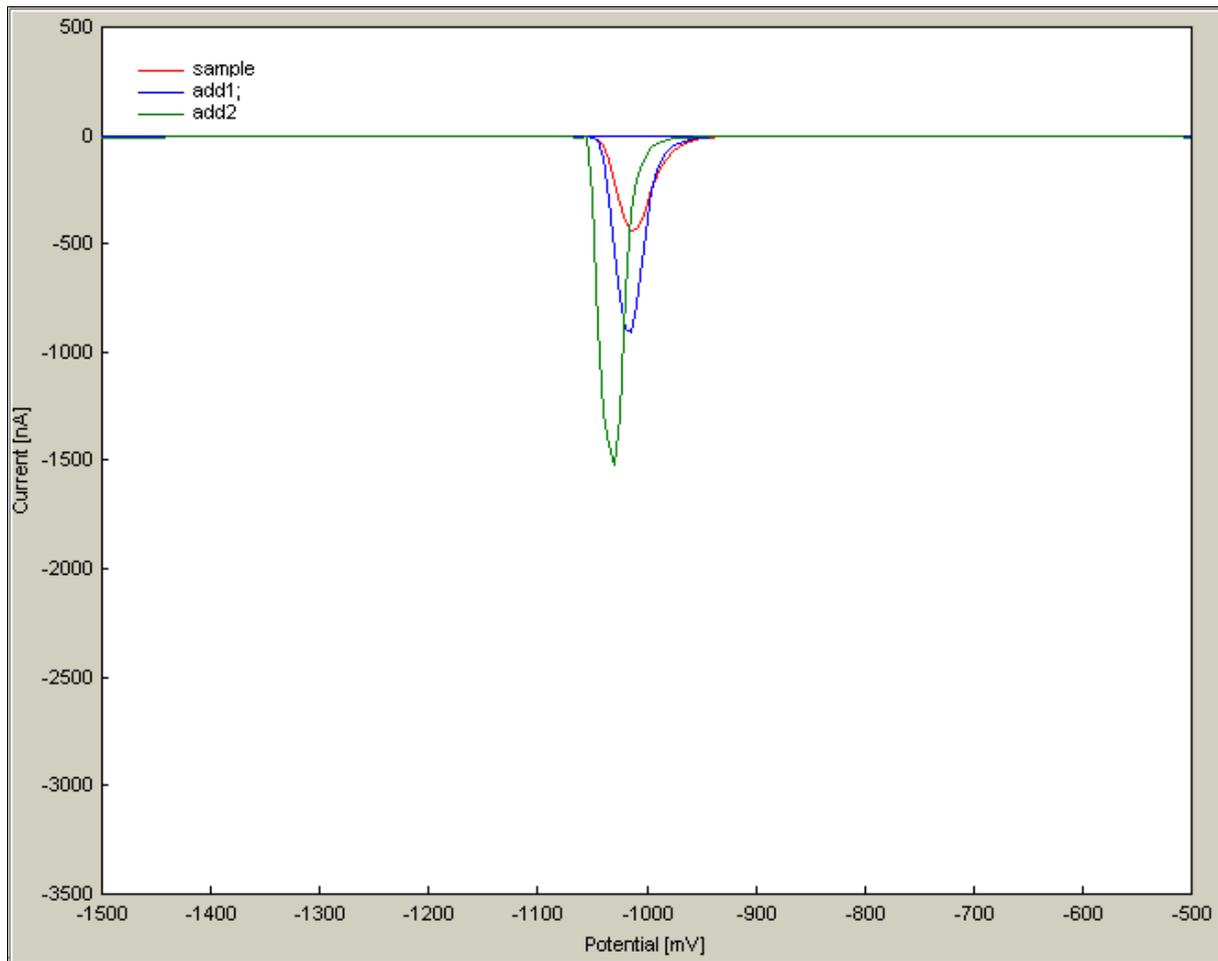
**Methode** DP stripping-HMDE

**Messlösung**

- 50 ml der Probe
- 1 ml konz. NH<sub>3</sub>
- 0.5 g NH<sub>4</sub>Cl
- auf 100 ml auffüllen mit H<sub>2</sub>O
- 20 ml der so bereiteten Lösung werden mit 0.1 ml der DMG-Lösung in die Messzelle gegeben

### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-500	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>fin</sub> [mV]	-1500	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV·s <sup>-1</sup> ]	20	Accumulation potential [mV]	-900
		Accumulation time [s]	10
		Rest [s]	20
		Pulse height [mV]	-50
		Pulse width [ms]	80



- Das Peakpotential der Nickelreduktion tritt bei -1.014 V auf, die Auswertung erfolgt mittels Standardaddition.
- Im Falle geringer Nickelkonzentrationen können die Parameter wie folgt geändert werden: accumulation potential -500mV; accumulation time 30 – 300; sec Rest 15 sec
- Bei längeren Anreicherungszeiten verschiebt sich der Peak der Nickelreduktion zu negativeren Potentialen.
- Für geringe Nickelkonzentrationen in Wasserproben empfiehlt es sich, einen Blindwert zu ermitteln.
- Nachweisgrenze 0.2 µg/l

### 5.9. Bestimmung von Cobalt

**Prinzip** Cobalt kann in gleicher Art und Weise wie Nickel mit Hilfe der AdSV (adsorptive stripping voltammetry) bestimmt werden (siehe 5.8).

**Chemikalien** **NH<sub>3</sub> konz.**

**NH<sub>4</sub>Cl**

**0.1 % Lösung von Dimethylglyoxim (DMG) in Ethanol:**

0.1 g DMG/ 100 ml, auffüllen mit Ethanol

**Co<sup>2+</sup>-Standardlösung (1 g/l):**

0.4037 g CoCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O, 0.9 ml konz. HCl/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**Methode** DP stripping-HMDE

**Messlösung**

- 50 ml der Probe
- 1 ml konz. NH<sub>3</sub>
- 0.5 g NH<sub>4</sub>Cl
- auf 100 ml auffüllen mit H<sub>2</sub>O
- 20 ml der so bereiteten Lösung werden mit 0.1 ml der DMG-Lösung in die Messzelle gegeben

#### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-500	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>fin</sub> [mV]	-1500	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	20	Accumulation potential [mV]	-900
		Accumulation time [s]	10
		Rest [s]	20
		Pulse height [mV]	-50
		Pulse width [ms]	80

- Das Peakpotential der Cobaltreduktion tritt bei -1.2 V auf, die Auswertung erfolgt mittels Standardaddition.
- Für geringe Cobaltkonzentrationen in Wasserproben empfiehlt es sich, einen Blindwert zu ermitteln.
- Nachweisgrenze 0.2 µg/l
- Aufgrund der guten Trennung der beiden Peaks können Nickel und Cobalt auch simultan bestimmt werden.

## 5.10. Bestimmung von Selen im Trinkwasser

**Prinzip** Selen wird mittels cathodic stripping voltammetry (CSV) bestimmt. Beim Anreicherungspotential wird  $\text{Se}^{2-}$  gebildet, welches mit Metallionen in der Lösung schwer lösliche Metallselenide bilden kann. Sind Kupfer(II)-Ionen in der Lösung vorhanden, werden diese beim Anreicherungspotential zu Kupfer(I)-Ionen reduziert und es bildet sich  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Im Bestimmungsschritt werden die Kupfer(I)-Ionen zu elementarem Kupfer reduziert.

**Chemikalien** konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$

**Natriumhydroxid-Lösung 32%**

**$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$**

**0.1 M  $\text{Na}_2\text{EDTA}$**

3.72 g/ 100 ml, auffüllen mit  $\text{H}_2\text{O}$

**Standardlösungen:**

**$\text{Cu}^{2+}$  (0.1 g/l):** 0.039 g  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ , 0.6 ml konz.  $\text{HNO}_3$ / 100 ml, auffüllen mit  $\text{H}_2\text{O}$

**Se(IV) (1 g/l):** 0.1405 g  $\text{SeO}_2$ , 0.6 ml konz.  $\text{HNO}_3$ / 100 ml, auffüllen mit  $\text{H}_2\text{O}$

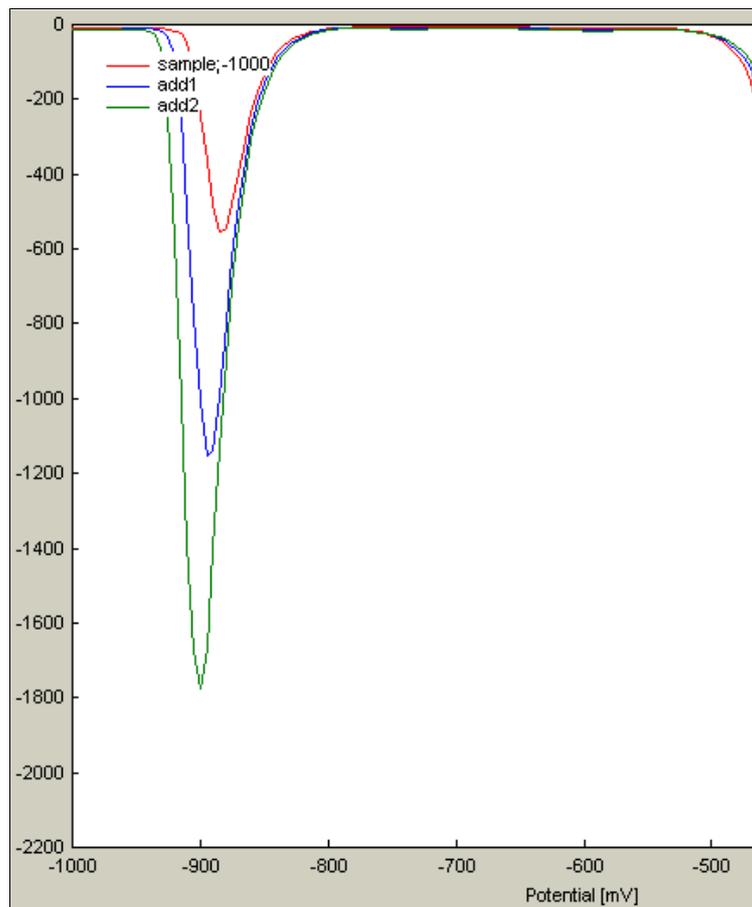
**Methode** DP stripping-HMDE

**Messlösung**

- 25 ml Problemlösung
- 6.6 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- 2 ml  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ -Lösung
- 0.5 ml  $\text{Cu}^{2+}$ - Standardlösung
- Einstellung des pH-Wertes auf 2.2 mit Schwefelsäure

### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial $E_{in}$ [mV]	-200	Inert gas [s]	300-600
Final $E_{fin}$ [mV]	-900	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	20	Accumulation potential [mV]	-200
		Accumulation time [s]	15-300
		Rest [s]	15-20
		Pulse height [mV]	-50
		Pulse width [ms]	80



- Das Peakpotential für die Selenbestimmung liegt bei -0.80 V.
- Wenn der pH-Wert nicht auf 2.2 eingestellt ist, liegt das Peakpotential bei ca. -0.9 V.
- Bestimmung erfolgt mittels Standardaddition.
- Im Falle geringer Selenkonzentrationen sollte eine Blindwertkorrektur durchgeführt werden.
- Nachweisgrenze 0.63 µg/l

### 5.10. Bestimmung von Selen in biologischen Proben

**Prinzip** Selen wird mittels cathodic stripping voltammetry (CSV) bestimmt (siehe 5.9.).

**Chemikalien** **Grundelektrolyt:**  
0.05 M Hcl

**10<sup>-5</sup> M EDTA:**  
0.29 g EDTA/ 100ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**Se(IV)-Standardlösung (1 g/l):**  
0.1405 g SeO<sub>2</sub>, 0.6 ml konz. HNO<sub>3</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

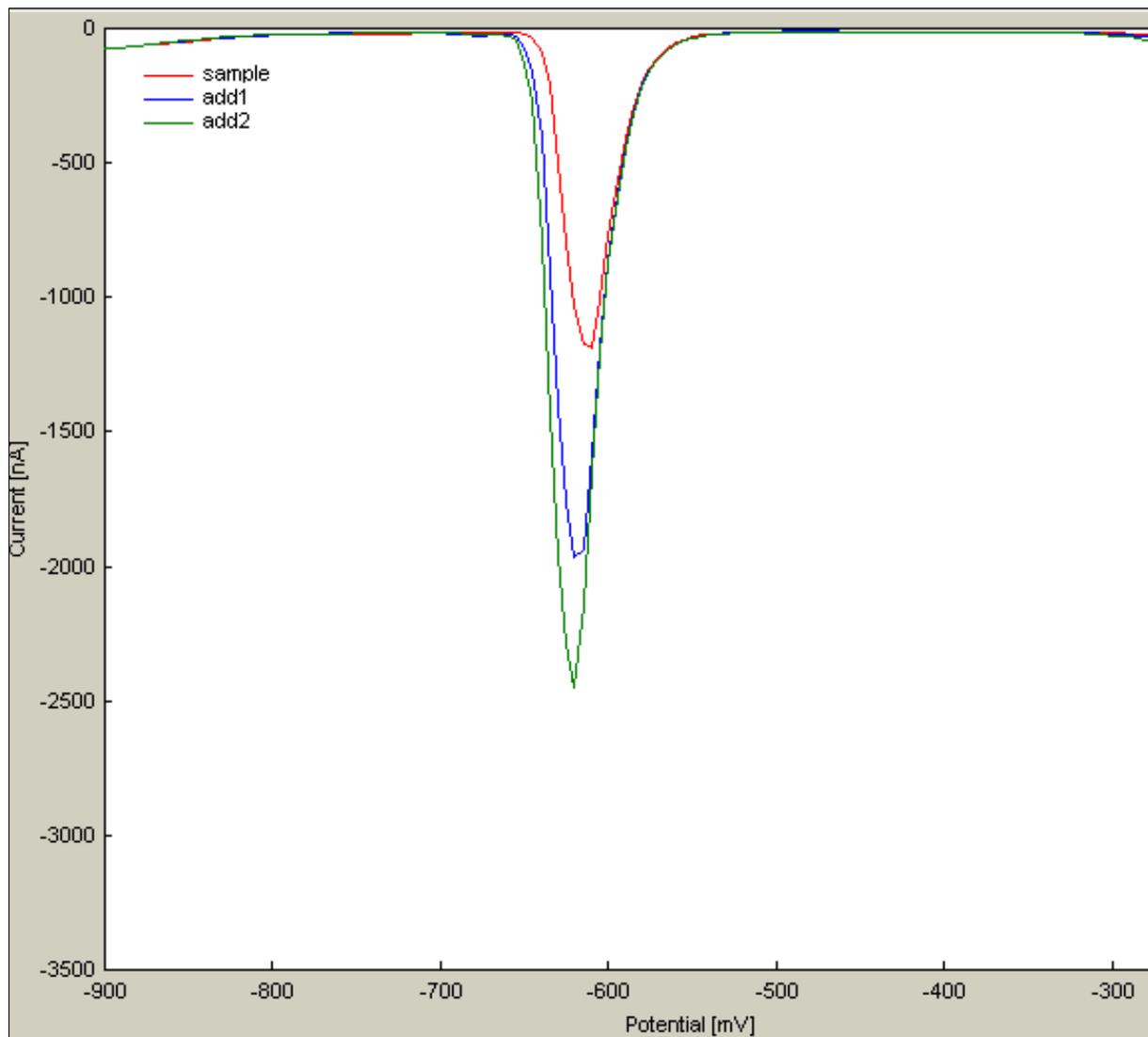
**Methode** DP stripping-HMDE

**Messlösung**

- Aufschluss der Probe wie unter A beschrieben
- 1 ml Probelösung
- 20 ml 0.05 M Hcl
- Entgasung für 10 Minuten im Stickstoffstrom

**Parameter**

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-200	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>in</sub> [mV]	-900	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	20	Accumulation potential [mV]	-200
		Accumulation time [s]	15-150
		Rest [s]	15
		Pulse height [mV]	-50
		Pulse width [ms]	80



- Es treten zwei Peaks auf. Die Potentiale liegen bei -0.62 V (wird zur Auswertung herangezogen) und -0.22 V (kleinerer Peak)
- Auswertung erfolgt mittels Standardaddition.
- Im Falle geringer Selenkonzentrationen empfiehlt sich eine Blindwertkorrektur.
- Enthält die Probe keine Kupferionen, ist es notwendig, diese der Probelösung in geringem Überschuss verglichen mit der zu erwartenden Selenkonzentration zuzusetzen.
- Sollte die Probe Bleiionen und Kupferionen in höheren Konzentrationen enthalten, kann es zu Interferenzen kommen. Dann muss der Messlösung 1 ml  $10^{-5}$  M EDTA-Lösung zugesetzt und die Anreicherungszeit verlängert werden (bis 300 s).
- Nachweisgrenze 5.7  $\mu\text{g/l}$ .

### 5.11. Bestimmung des Gesamtchromgehaltes

**Prinzip** Der Gesamtchromgehalt ist die Summe von Cr(III)- und Cr(IV)-Ionen und wird mittels AdSV (adsorptive stripping voltammetry) bestimmt. Dabei werden die Chromionen in der Lösung mit Diethylentriaminpentaessigsäure komplexiert. Die gebildeten Komplexe werden an der Quecksilberoberfläche adsorptiv angereichert. Im kathodischen Bestimmungsschritt wird der katalytische Effekt der Nitrationen ausgenutzt.

**Chemikalien** **Grundelektrolyt:**  
 1.96 g **Diethylentriaminpentaessigsäure**  
 1.64 g **Natriumacetat**  
 21.3 g **Natriumnitrat**  
 1 ml NaOH-Lösung (30%)  
 auf 100 ml auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**Cr(III)-Standardlösung (1 g/l):**  
 0.2828 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

Die Standardlösung ist 1:10 zu verdünnen.

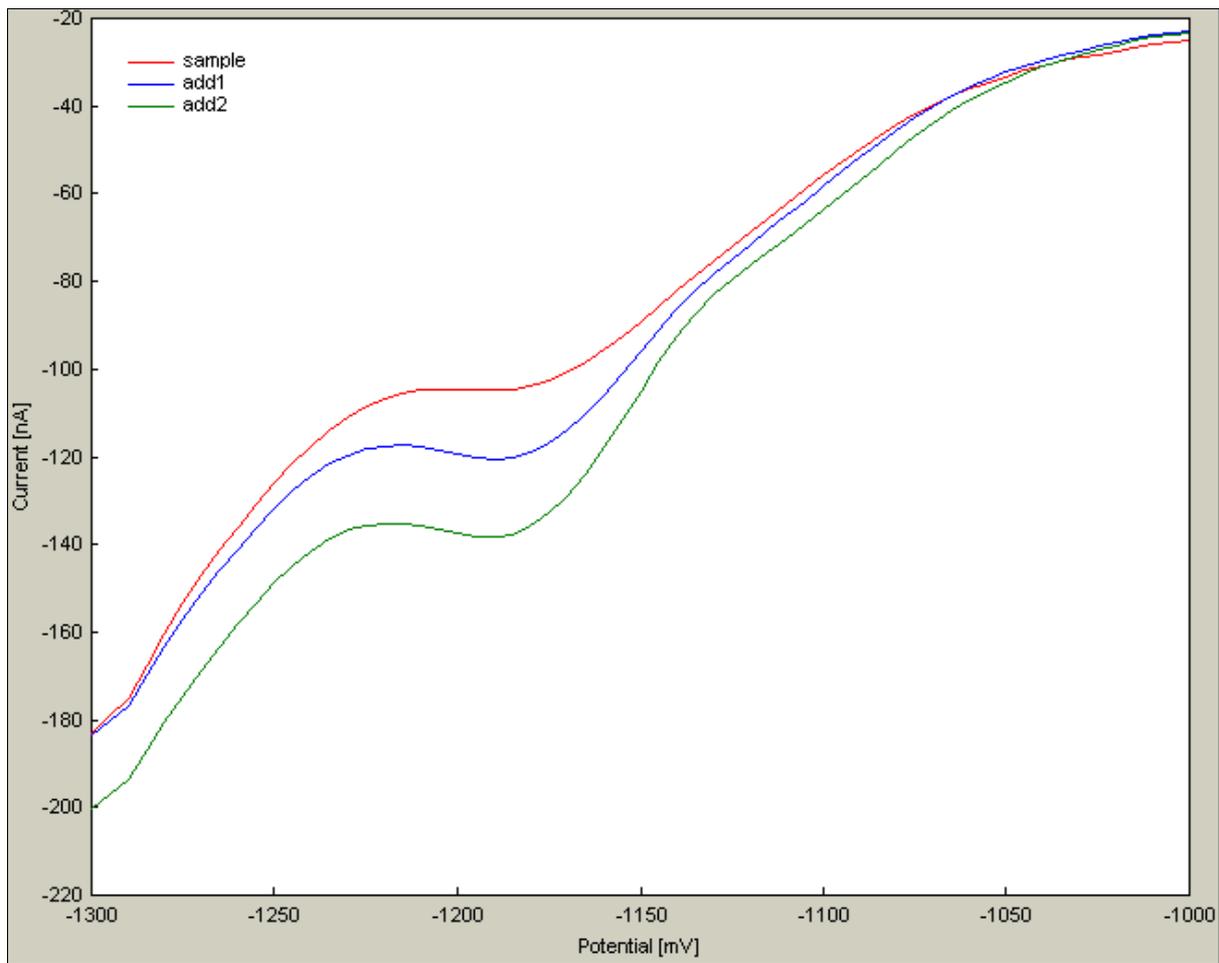
**Methode** DP stripping-HMDE

**Messlösung**

- Aufschluss der Probe (siehe A)
- 20 ml Probelösung
- 1 ml Grundelektrolyt-Lösung
- Einstellung des pH-Wertes auf 6.2

#### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-1000	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>fin</sub> [mV]	-1300	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	20	Accumulation potential [mV]	-1000
		Accumulation time [s]	100
		Rest [s]	15
		Pulse height [mV]	-50
		Pulse width [ms]	80



- Das Peakpotential liegt bei  $-1.2$  V.
- Die Bestimmung erfolgt mittels Standardaddition.
- Die Einstellung des richtigen pH-Wertes ist sehr wichtig: In starker sauren Lösungen werden die Peaks durch die beginnende Wasserstoffreduktion überlagert. Im Falle starker basischer Lösungen ist der Grundstrom zu hoch und es sind keine Peaks beobachtbar.
- Nachweisgrenze  $5.5 \mu\text{g/l}$

## 5.12. Bestimmung höherer Chromkonzentrationen in Wasser

**Prinzip** Die Bestimmung höherer Chromkonzentrationen erfolgt mittels CSV (cathodic stripping voltammetry).

**Chemikalien** HCl (1:1)

**Wasserstoffperoxid 30 %ig**

**NaOH 1 M**

0.4 g NaOH/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**KCN 0.25 M:**

1.63 g KCN / 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**Cr(III)-Standardlösung (1 g/l):**

0.2828 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

Die Standardlösung ist 1:10 zu verdünnen.

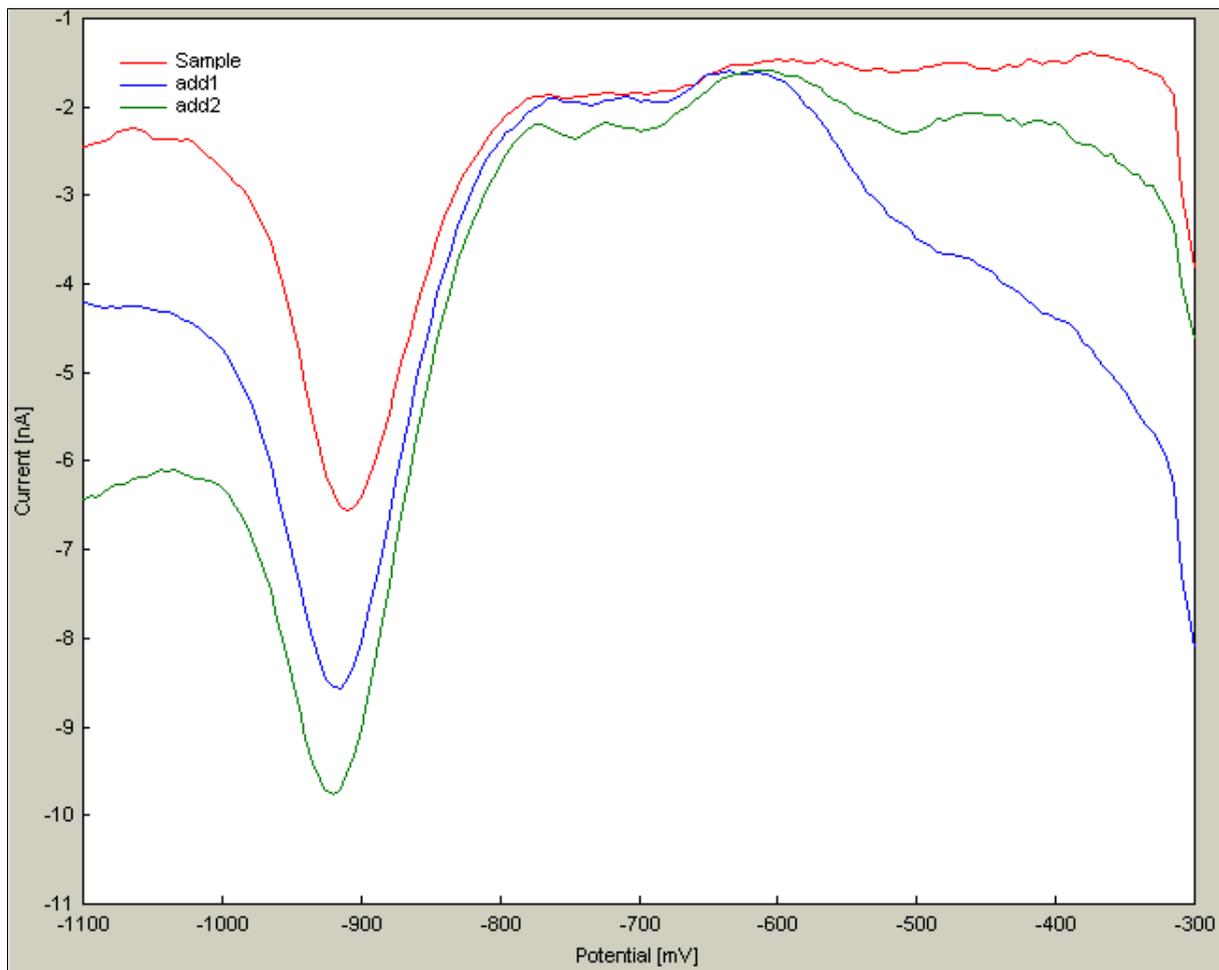
**Methode** DP stripping-HMDE

**Messlösung**

- 20 ml Probelösung
- 3 Tropfen halbkonzentrierte HCl
- 100 µl Wasserstoffperoxid (1:1 verdünnt)
- 10 Minuten erhitzen bis zum Sieden, abkühlen lassen
- 2 ml 1 M NaOH
- 50 µl 0.25 M KCN

**Parameter**

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-300	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>fin</sub> [mV]	-1100	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	20	Accumulation potential [mV]	-300
		Accumulation time [s]	100
		Rest [s]	10
		Pulse height [mV]	-50
		Pulse width [ms]	80



- Das Peakpotential liegt bei - 900 mV.
- Auswertung erfolgt mittels Standardaddition.
- Cyanidionen werden zugesetzt, um den störenden Einfluss eventuell vorhandener Kupferionen zu unterdrücken.
- Nachweisgrenze 0.1 µg/l.

### 5.13. Bestimmung von Vanadium

**Prinzip** Vanadium bildet mit Pyrocatechin einen Komplex, dieser wird durch die adsorptive stripping voltammetry (AdSV) bestimmt. Der Komplex wird an der Oberfläche des Quecksilbertropfens (HMDE) akkumuliert.

**Chemikalien** **Pyrocatechin  $C_6H_4(OH)_2$**   
 0.22 g/ 100 ml, auffüllen mit  $H_2O$ ,  
**die Lösung muss täglich frisch angesetzt werden**

**0.1 M KCl:**  
 0.75 g KCl/ 100 ml, mit  $H_2O$  auffüllen

**0.1 % HCl**

**0.1 % KOH**

**V(V)-Standardlösung (1 g/l):**  
 0.2296 g  $NH_4VO_3$ , 0.9 ml konz. HCl/ 100 ml, auffüllen mit  $H_2O$

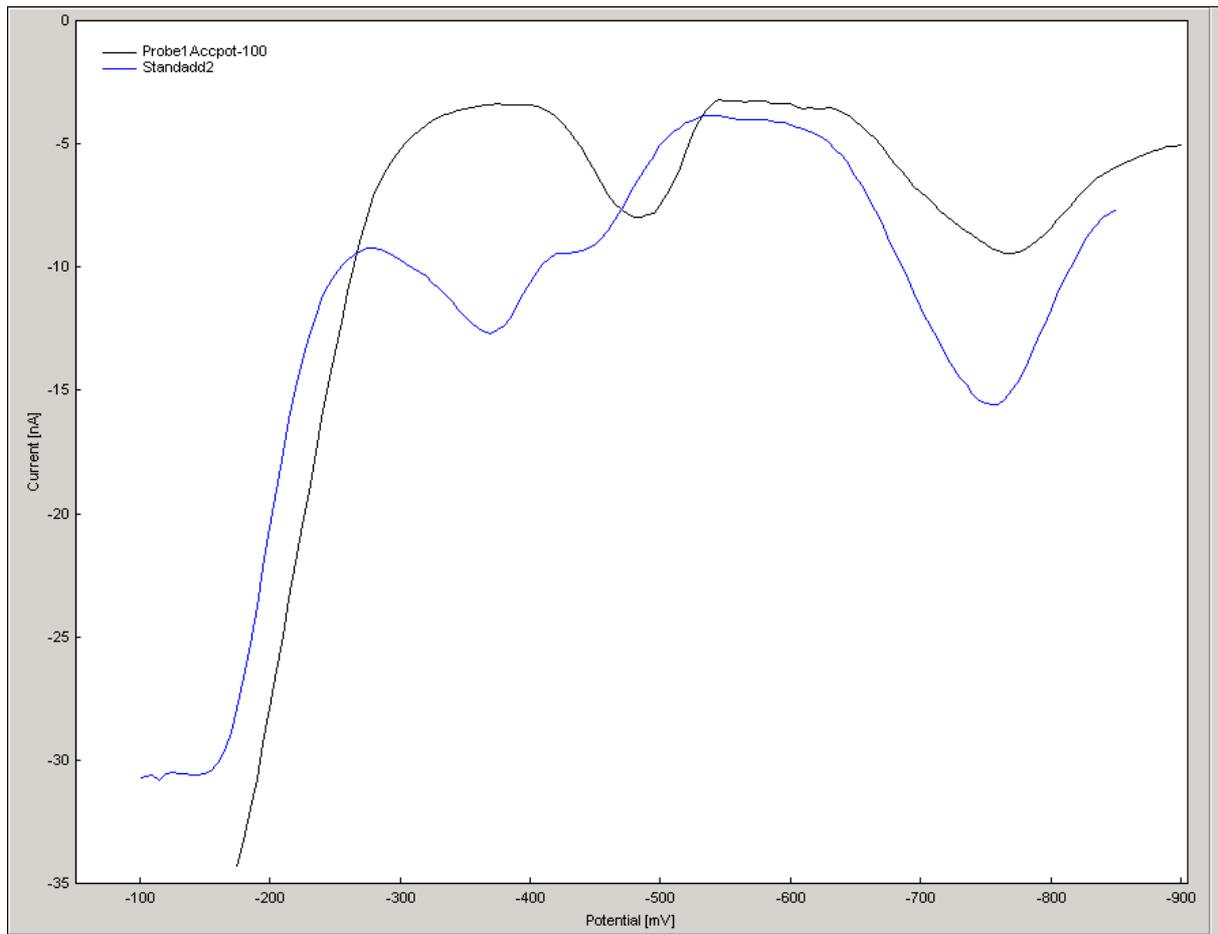
**Methode** DP stripping-HMDE

**Messlösung**

- 20 ml Probe
- 1 ml 0.1 M KCl
- Einstellung des pH-Wertes mit KOH und HCl auf 6.9
- 100  $\mu$ l Pyrocatechin-Lösung

#### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial $E_{in}$ [mV]	-400	Inert gas [s]	300-600
Final $E_{fin}$ [mV]	-900	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [ $mV \cdot s^{-1}$ ]	20	Accumulation potential [mV]	-100
		Accumulation time [s]	1-60
		Rest [s]	15
		Pulse height [mV]	-50
		Pulse width [ms]	80



- Das Peakpotential liegt bei - 770 mV.
- Auswertung erfolgt mittels Standardaddition.
- Organische Inhaltsstoffe müssen wie unter A beschrieben zerstört werden.
- Zur Einstellung des pH-Wertes empfiehlt sich der 1 M PISES-Puffer [piperazin - N, N -bis (2 – ethansulfonsäure)]: 30.2 g PISES, 3.2 ml NH<sub>4</sub>OH/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O.
- Natürliche Wasserproben enthalten oft eine geringe Menge Uranium, welches zu einem Peak bei ca. -500 mV führt. Damit stören diese geringen Mengen bei der Bestimmung von Vanadium nicht.
- Nachweisgrenze 0.02 µg/l.

### 5.14. Bestimmung von Molybdän in Anwesenheit einer niedrigen Konzentration von störenden Metallen

**Prinzip** Die in der Lösung enthaltenen  $\text{NO}_3^-$ -Ionen und der Komplex aus 8-Hydroxychinolin mit Molybdän führen zu einem katalytischen Strom, der ausschlaggebend für die Bestimmung mit der DP Voltammetrie ist.

**Chemikalien** **konz.  $\text{HNO}_3$  und 0.01 M  $\text{HNO}_3$ :**  
0.4 ml konz.  $\text{HNO}_3$ / 100 ml, auffüllen mit  $\text{H}_2\text{O}$

**1 M  $\text{KNO}_3$ :**  
10.11 g  $\text{KNO}_3$ / 100 ml, auffüllen mit  $\text{H}_2\text{O}$

**konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$**

**$\text{H}_2\text{O}_2$  30%**

**0.1 mM 8-Hydroxychinolin-Lösung:**  
0.145 g/ 100 ml, auffüllen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und 1:100 verdünnen

**Grundelektrolyt:**  
50 ml 1 M  $\text{KNO}_3$  und 50 ml 0.01 M  $\text{HNO}_3$

**Mo-Standard-Lösung (1 g/l):**  
0.522 g  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , 0.9 ml konz.  $\text{HCl}$ / 100 ml, auffüllen mit  $\text{H}_2\text{O}$  **oder**  
0.1840 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 0.9 ml konz.  $\text{HCl}$ / 100 ml, auffüllen mit  $\text{H}_2\text{O}$

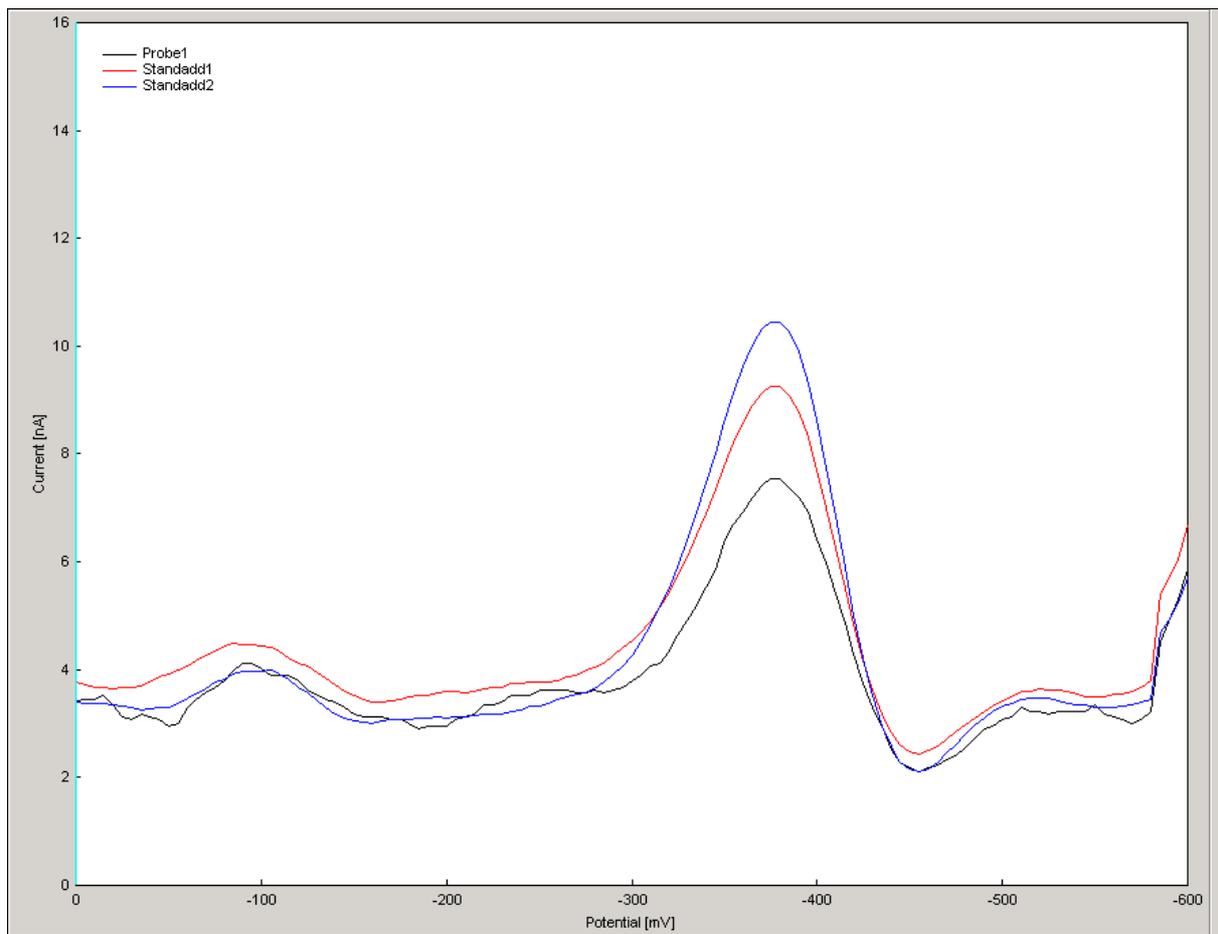
**Methode** DP-Voltammetrie

**Messlösung**

- Stabilisierung der Wasserprobe durch Zugabe von 2.5 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pro 250 ml Probe
- 100 ml der angesäuerten Probe werden mit 10ml Konz.  $\text{HNO}_3$  und 5ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt
- 10 ml des Gemisches zur Trockne eindampfen
- der eingedampfte Rückstand wird mit 50 ml des Grundelektrolyten gelöst
- 20 ml der präparieren Probe in die Messzelle füllen
- Addition von 4 ml 8-Hydroxychinolin-Lösung

#### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial $E_{in}$ [mV]	-600	Inert gas [s]	300-600
Final $E_{fin}$ [mV]	0	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	20	Pulse height [mV]	50
		Pulse width [ms]	80



- Das Peakpotential liegt bei - 370 mV.
- Auswertung erfolgt mittels Standardaddition.
- Die beschriebene Methode lässt sich auch auf die Bestimmung von Molybdän in Pflanzenteilen nach vorherigem Aufschluss (siehe A) anwenden.
- Nachweisgrenze 0.1 µg/l. Cr(VI), Cu(II), Cd(II) und Pb(II) verringern die Höhe des Molybdänpeaks in Konzentrationen höher als die des Mo.

### 5.15. Bestimmung geringer Mangankonzentrationen (<0,1mg/l)

**Prinzip** Mangan wird mit anderen Metallionen elektrochemisch an der Elektrode reduziert und im Quecksilber angereichert. Im Anschluss kann Mangan selektiv oxidativ bei einem Potential gelöst werden, bei dem die anderen Metalle noch nicht oxidiert werden.

Damit ist die Lösung in der näheren Umgebung der Elektrodenoberfläche mit  $Mn^{2+}$ -Ionen angereichert, die in einem kathodischen Scan reduziert werden können.

**Chemikalien** **20 %ige KCl-Lösung**

**2 %ige NaOH-Lösung**

**$Mn^{2+}$ -Standardlösung (1 g/l):**

0.3602  $MnCl_2$ , 0.9 ml konz. HCl/ 100 ml, auffüllen mit  $H_2O$

Die Standardlösung wird 1:10, 1:100 bzw. 1:200 verdünnt.

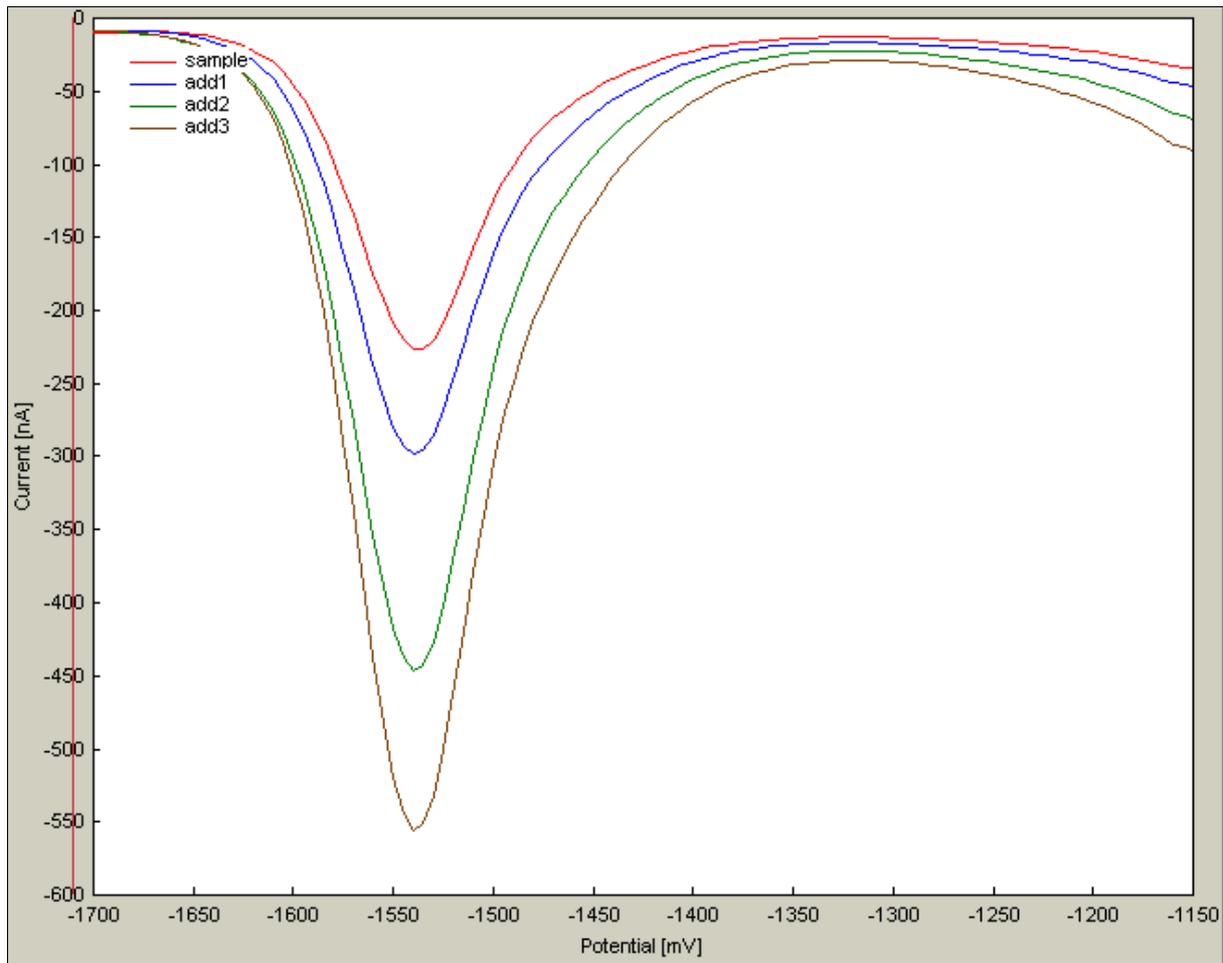
**Methode** DP stripping–HMDE + Ox

**Messlösung**

- 10 ml der angesäuerten Probelösung
- 10 ml destilliertes Wasser
- 2 ml KCl-Lösung
- Der pH-Wert der Lösung wird durch tropfenweise Zugabe von NaOH auf einen Wert von 6.5 gebracht.

#### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial $E_{in}$ [mV]	-1150	Inert gas [s]	300-600
Final $E_{fin}$ [mV]	-1700	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [ $mV \cdot s^{-1}$ ]	20	Accumulation potential [mV]	-1700
		Accumulation time [s]	60
		Rest [s]	15
		Oxidation potential [mV]	-1150
		Oxidation time [s]	3
		Pulse height [mV]	-50
		Pulse width [ms]	80



- Das Peakpotential liegt bei - 1.50 V.
- Auswertung erfolgt mittels Standardaddition.
- Es wird eine Blindwertkorrektur empfohlen.
- Im Falle hoher Zinkkonzentrationen muss dieses vor der Bestimmung abgetrennt werden.
- Im Falle höherer Eisenkonzentrationen...
  - ...wird Eisenhydroxid ausgefällt, wenn der pH-Wert der Lösung auf 6.5 gebracht wird.
  - ...werden die Manganionen an dem ausgefallten Hydroxid adsorbiert.
  - ...ist es notwendig, die Probenmenge auf 2.5 ml zu reduzieren, oder die Elektrolysezeit zu verlängern.
- Nachweisgrenze 3 µg/l

### 5.16. Bestimmung von Mangan mittels ASV

**Prinzip** Mangan wird mittels ASV (anodic stripping voltammetry) bestimmt.

**Chemikalien** **20 %ige KCl-Lösung**

**2 %ige NaOH-Lösung**

**Mn<sup>2+</sup>-Standardlösung (1 g/l):**

0.3602 MnCl<sub>2</sub>, 0.9 ml konz. HCl/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

Die Standardlösung wird 1:10, 1:100 bzw. 1:200 verdünnt.

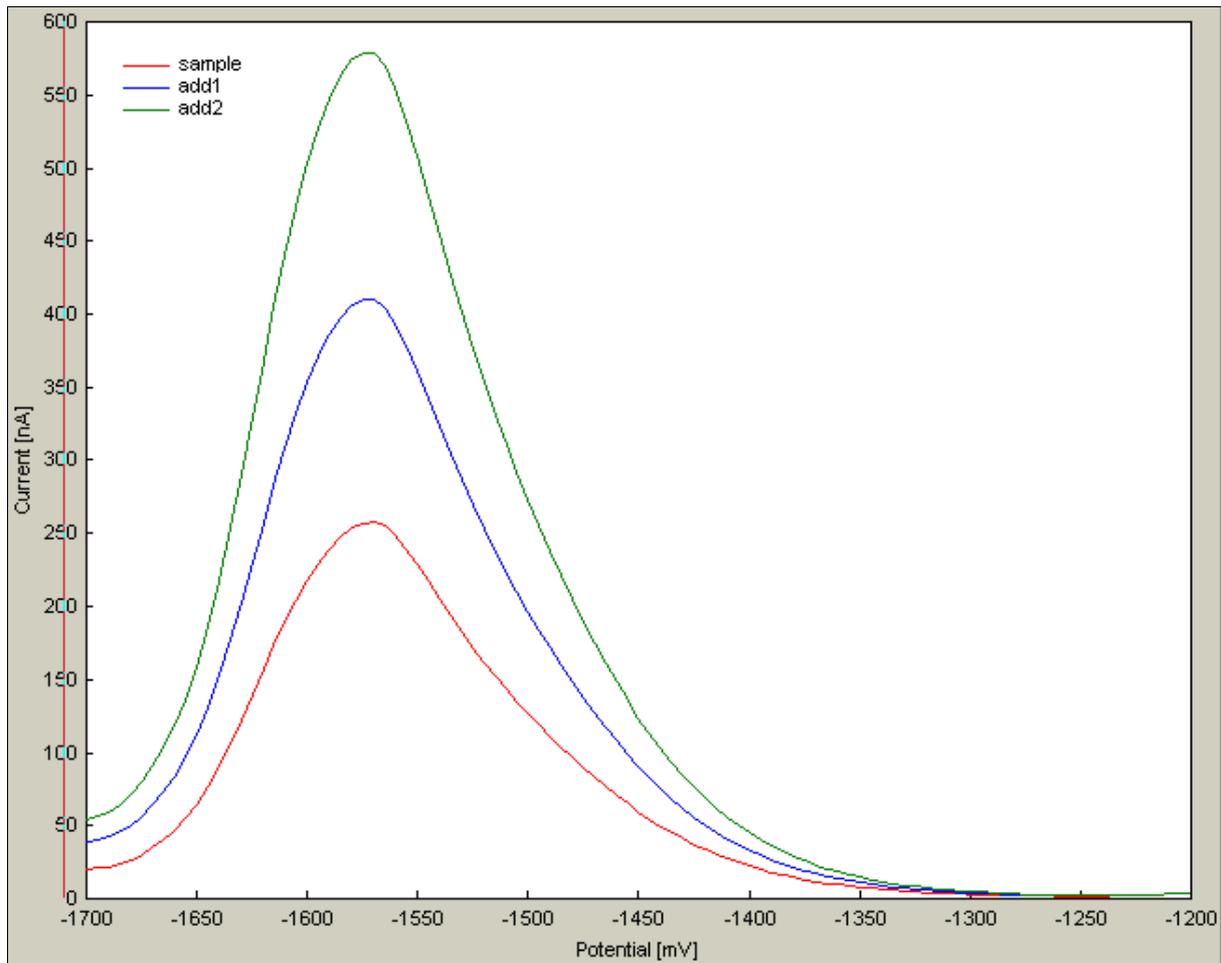
**Methode** DP stripping-HMDE

**Messlösung**

- 10 ml der angesäuerten Probelösung
- 10 ml destilliertes Wasser
- 2 ml KCl-Lösung
- Der pH-Wert der Lösung wird durch tropfenweise Zugabe von NaOH auf einen Wert von 6.5 gebracht.

#### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-1700	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>fin</sub> [mV]	-1200	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	1-2	Accumulation potential [mV]	1700
		Accumulation time [s]	60
		Rest [s]	15
		Pulse height [mV]	50
		Pulse width [ms]	80



- Das Peakpotential der Manganoxidation liegt bei -1.56V.
- Auswertung erfolgt mittels Standardaddition.
- Im Falle hoher Zinkkonzentrationen muss dieses vorher abgetrennt werden.
- Die Anwendung einer niedrigen scan rate (1-2 mV/sec) ist notwendig und sollte nicht erhöht werden.
- Nachweisgrenze 2µg/l

### 5.17. Bestimmung von Mangan und Eisen

**Prinzip** Eisen und Mangan können in einer alkalischen Lösung von Triethanolamin Komplexe bilden. Diese können an einer Quecksilberelektrode adsorbiert und im Anschluss kathodisch reduziert werden.

**Chemikalien** **Triethanolamin-Lösung:**  
7.5 g/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**5 M HCl:**  
45 ml konz. HCl/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**5 M NaOH:**  
20 g NaOH/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**Zn-Pulver**

**Standardlösungen (1 g/l):**

**Mn<sup>2+</sup>:** 0.3602 MnCl<sub>2</sub>, 0.9 ml konz. HCl/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**Fe<sup>3+</sup>:** 0.7234 g Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, 0.9 ml konz. HCl/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O **oder**  
0.4978 g FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 0.9 ml konz. HCl/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

Die Standardlösungen werden 1:10, 1:100 bzw. 1:200 verdünnt.

**Methode** DP stripping-HMDE

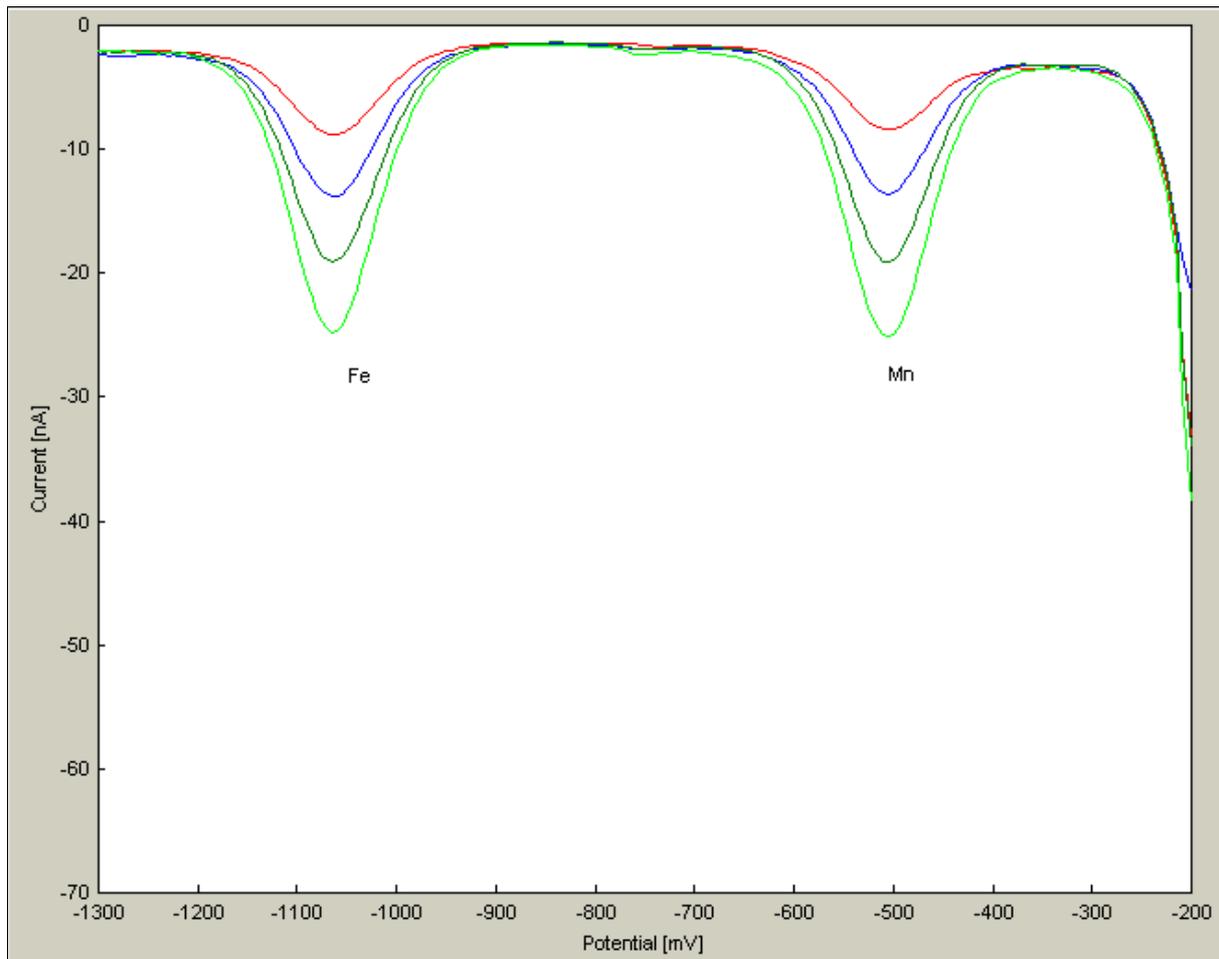
**Messlösung**

- 20 ml der wässrigen Probe
- 4 ml 5 M HCl
- 4 ml Triethylamin-Lösung
- 4 ml 5 M NaOH

Unter intensivem Rühren und tropfenweiser Zugabe von NaOH wird der pH-Wert der Lösung ins Alkalische verschoben, damit der Mangan-Triethylaminkomplex an der Luft oxidiert wird.

**Parameter**

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-200	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>in</sub> [mV]	-1300	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV·s <sup>-1</sup> ]	20	Accumulation potential [mV]	-200
		Accumulation time [s]	0-60
		Rest [s]	0-10
		Pulse height [mV]	-50
		Pulse width [ms]	80



- Die Peakpotentiale von Mangan und Eisen liegen bei - 0.50 V und -1.1V.
- Auswertung erfolgt mittels Standardaddition.
- Im Falle geringer Konzentrationen an Mangan- und Eisenionen(<1 mg/l) muss die Probe durch Eindampfen aufkonzentriert werden.
- Enthält die Probe Kupfer und Blei, müssen diese durch Zugabe von Zinkpulver reduziert werden:
  - 20 ml Probelösung
  - 0.8 ml HCl
  - 50-100 mg Zinkpulver
  - Lösung wird für 10 s gut gerührt
  - Filtration über trockenes Filterpapier
  - Filtrat wird zur Messung wie oben angegeben verwendet.
- Nachweisgrenze 0.3 mg/l

## 6. Bestimmung von Phosphaten

**Prinzip** Phosphat wird in die Dodecawolframphosphorsäure überführt. Die Säure wird in Amylalkohol extrahiert, mit dem Grundelektrolyten versetzt und an der Elektrode kathodisch reduziert.

**Chemikalien** **0.1 M Wolframatlösung:**  
3.30 g  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  / 100 ml, auffüllen mit  $\text{H}_2\text{O}$

**1 M  $\text{HClO}_4$ :**  
86 ml konz.  $\text{HClO}_4$ / 1 l, auffüllen mit  $\text{H}_2\text{O}$

**Amylalkohol**

**2.5 %  $\text{NaClO}_4$  ethanolische Lösung**

**Ethanol**

**$\text{PO}_4^{3-}$ -Standardlösung (1 g/l):**  
0.14329 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ / 100 ml, auffüllen mit  $\text{H}_2\text{O}$

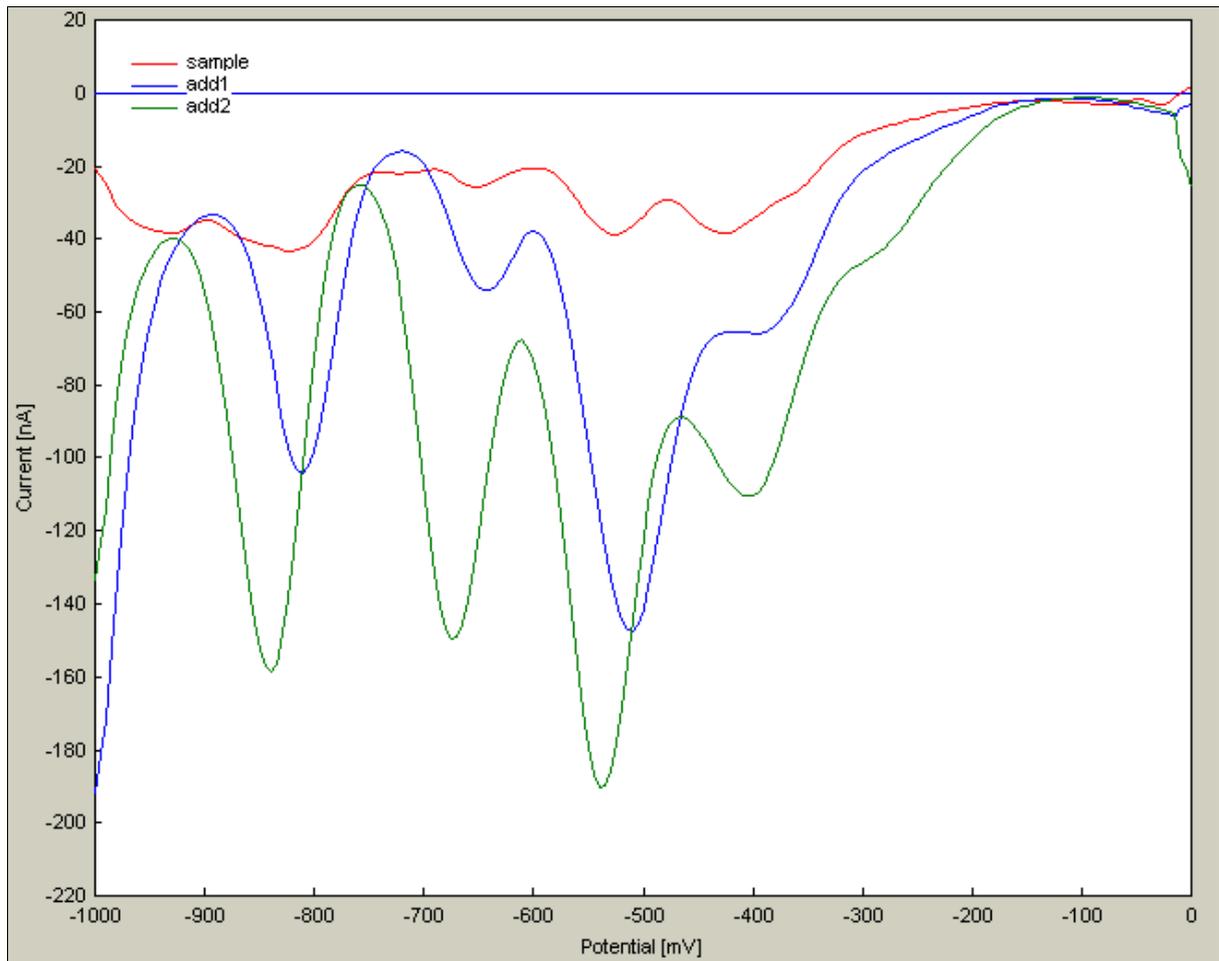
**Methode** DP voltammetry

**Messlösung**

- 5 ml Probelösung
- 0.5 ml 1 M  $\text{HClO}_4$
- 5 ml destilliertes Wasser
- 1.5 ml 0.1 M  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  Lösung
- im Becherglas für 10 min auf dem Wasserbad erhitzen und nach dem Abkühlen in einen Scheidetrichter geben
- 10 ml Amylalkohol dazugeben und 5 min schütteln
- organische Phase abtrennen und in die Messzelle überführen
- 10 ml 2.5 %  $\text{NaClO}_4$ -Lösung dazugeben

### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial $E_{in}$ [mV]	0	Inert gas [s]	300-600
Final $E_{fin}$ [mV]	-1000	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	20	Pulse height [mV]	-50
		Pulse width [ms]	80



- Aufgrund unterschiedlicher Reduktionsschritte treten mindestens drei Peaks im Voltammogramm auf. Der Peak bei  $-800$  mV wird zur Auswertung herangezogen.
- Auswertung erfolgt mittels Standardaddition, dabei müssen die Proben mit dem addierten Standard exakt so behandelt werden wie die Probelösung.
- Nachweisgrenze  $7 \mu\text{g/l}$

## 7. Bestimmung von Sulfat in Wasser

### 7.1. Bestimmung von Sulfat in Wasser I

**Prinzip** Sulfat wird mit Bleiionen ausgefällt. Es bildet sich ein schwerlöslicher Niederschlag von Bleisulfat. Es wird schrittweise Blei dazugegeben, bis das Sulfat quantitativ gefällt ist. In der Lösung wird die vorhandene Pb-Konzentration gemessen und auf das Sulfat zurückgerechnet.

**Chemikalien** **Grundelektrolyt:**  
**0.2 M Acetat-Puffer mit einem pH von 4.4:**  
 11.4 ml **Eisessig**  
 16.407 g **CH<sub>3</sub>COONa**  
 auffüllen auf 1 l mit H<sub>2</sub>O

#### Methanol

#### Standard-Lösung (1 g/l):

**Pb<sup>2+</sup>:** 0.1599 g Pb(NO<sub>3</sub>), 0.6 ml konz. HNO<sub>3</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O **oder**  
 0.1831 g Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 3H<sub>2</sub>O, 0.6 ml konz. HNO<sub>3</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

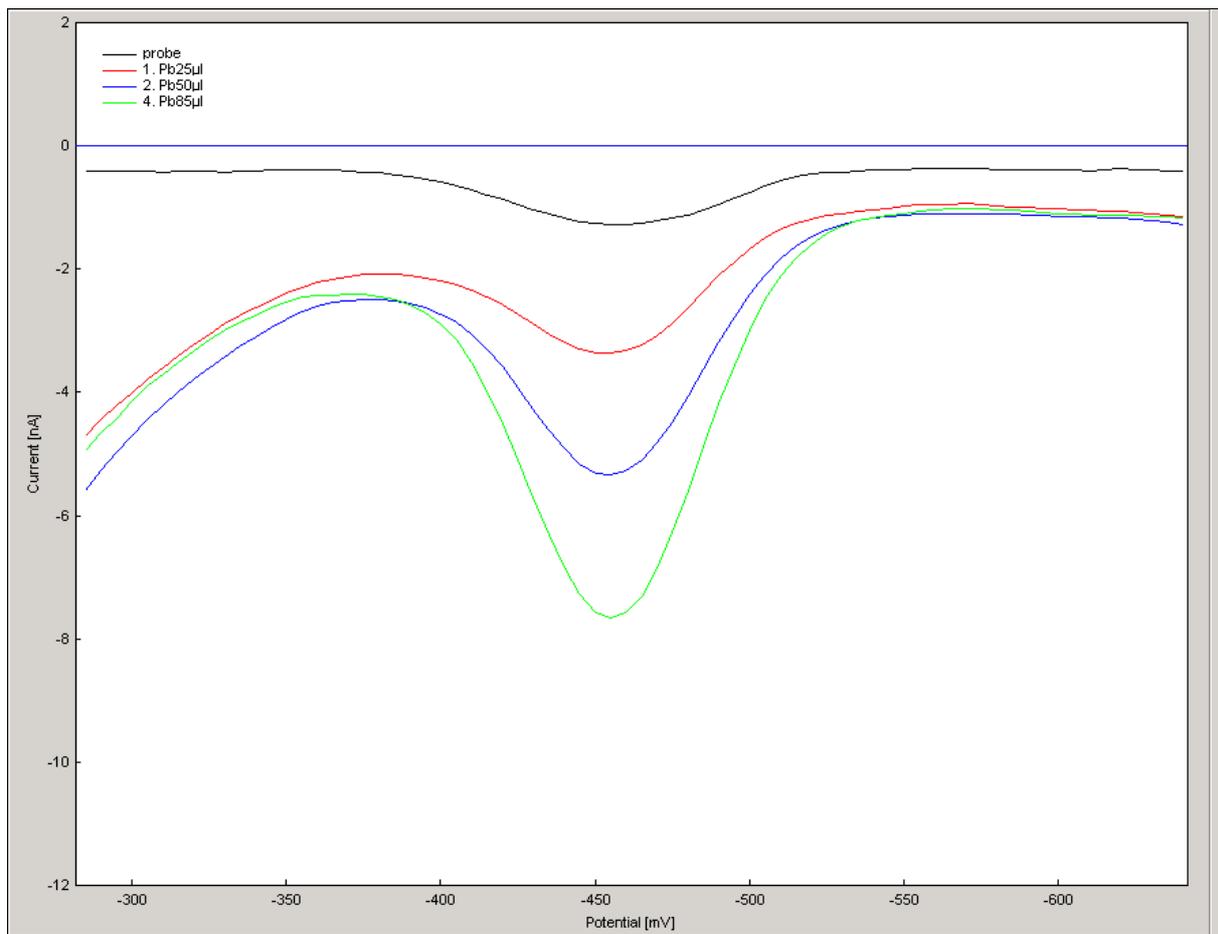
Die Standardlösung muss 1:10 bzw. 1:100 verdünnt werden.

**Methode** DP-voltammetry

**Messlösung** - 5 ml Probelösung  
 - 5 ml Acetatpuffer  
 - 10 ml Methanol

#### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-100	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>fin</sub> [mV]	-700	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	20	Pulse height [mV]	-50
		Pulse width [ms]	80



- Das Peakpotential der Bleireduktion liegt bei  $-450$  mV.
- Bei der Messung der Probe ist im Prinzip kein Blei detektierbar (Blankwert).
- Nach der Messung der Probe werden bekannte Mengen Blei addiert und die Kurven aufgezeichnet.
- In einer Graphik wird die Peakhöhe der Bleireduktion in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge dargestellt. Es tauchen zwei lineare Bereiche mit unterschiedlichen Steigungen auf: ein Bereich nahe der x-Achse (Sulfationen werden durch Bleiionen ausgefällt, kein Blei detektierbar), und ein Bereich, in dem der Peakstrom mit steigender Menge an Bleiionen steigt (Bleiionen im Überschuss vorhanden). Die Abszisse des Schnittpunktes der beiden Geraden liefert die Menge an Blei, die nötig ist, um die Sulfationen vollständig auszufällen. Aus der Stöchiometrie folgt, dass  $1$  mg Pb(II)  $0.4636$  mg Sulfationen entsprechen.
- Nachweisgrenze  $20$   $\mu\text{g/l}$

## 7.2. Bestimmung von Sulfat in Wasser II

**Prinzip** Sulfat wird mit Bleiionen ausgefällt.  
Es bildet sich ein schwerlöslicher Niederschlag von Bleisulfat. Bei dieser Methode wird das Sulfat vor der Messung vollständig mit einem Überschuss an Pb gefällt. Die überschüssigen Bleiionen werden mit der anodic stripping voltammetry (ASV) mit der HMDE bestimmt.

**Chemikalien** **Grundelektrolyt:**  
**0.2 M Acetat-Puffer mit einem pH von 4.4:**  
11.4 ml **Eisessig**  
16.407 g **CH<sub>3</sub>COONa**  
auffüllen auf 1 l mit H<sub>2</sub>O

### Methanol

**Standard-Lösung (1 g/l):**  
**Pb<sup>2+</sup>:** 0.1599 g Pb(NO<sub>3</sub>), 0.6 ml konz. HNO<sub>3</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O **oder**  
0.1831 g Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 3H<sub>2</sub>O, 0.6 ml konz. HNO<sub>3</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

Die Standardlösung muss 1:10 bzw. 1:100 verdünnt werden.

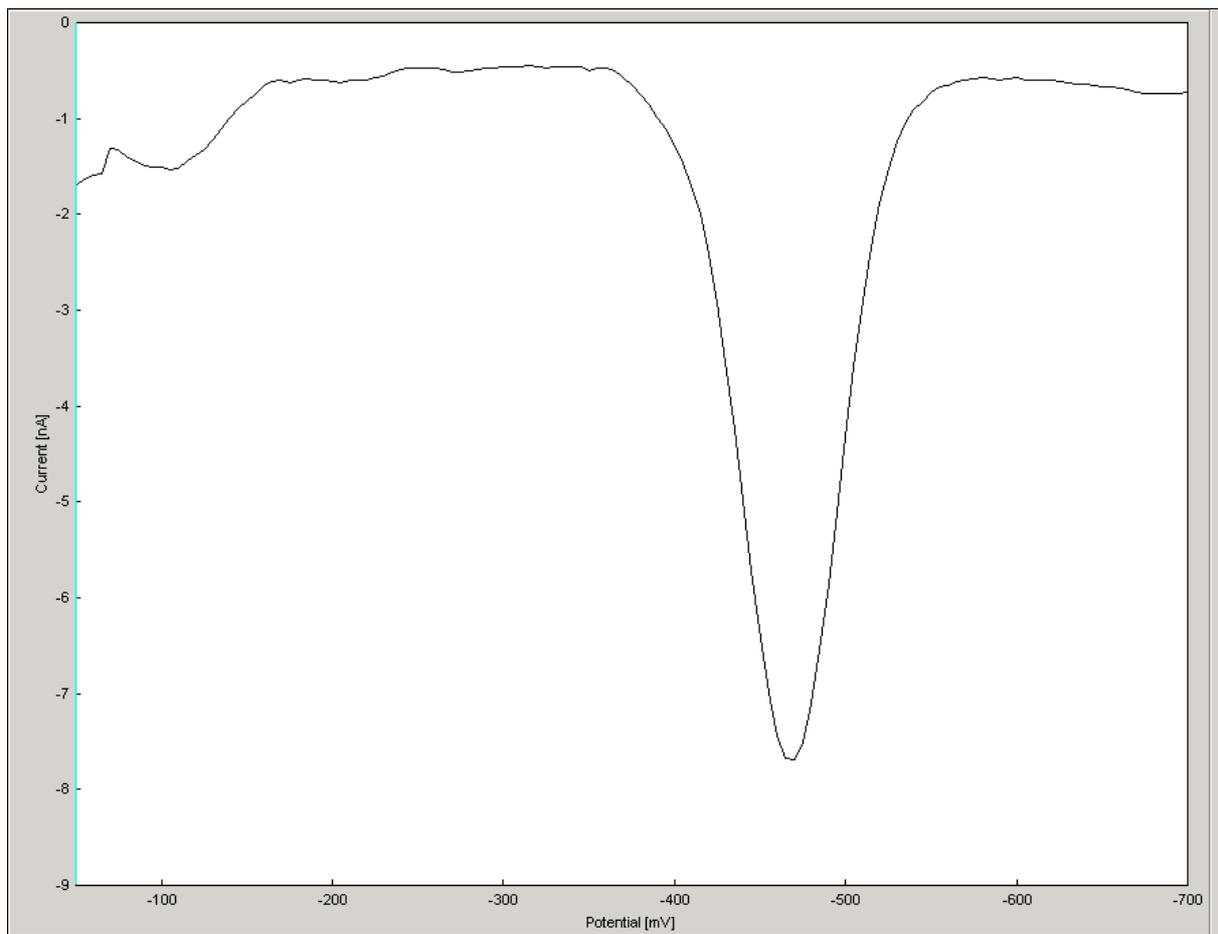
**Methode** DP stripping-HMDE

**Messlösung**

- 5 ml Probelösung
- 5 ml Acetatpuffer
- 10 ml Methanol
- Bleiionenstandard im Überschuss

### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-100	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>fin</sub> [mV]	-700	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	20	Pulse height [mV]	-50
		Pulse width [ms]	80



- Das Peakpotential der Bleireduktion liegt bei  $-450$  mV.
- Auswertung erfolgt mittels Standardaddition.
- Die gefundene Menge an Bleiionen wird von der Ausgangskonzentration subtrahiert. Das Ergebnis liefert die Menge an Bleiionen, die zur Ausfällung der Sulfationen nötig war.
- Aus der Stöchiometrie folgt, dass  $1$  mg Pb(II)  $0.4636$  mg Sulfationen entsprechen.
- Nachweisgrenze  $20$   $\mu\text{g/l}$

## **C. Messungen mit der Quecksilber Film Elektrode (MFE)**

### **1. Die Quecksilberfilmelektrode (MFE)**

Die hängende Quecksilbertropfelektrode kann in einigen Fällen in der voltammetrischen Analyse durch eine Quecksilberfilmelektrode ersetzt werden (mercury film electrode MFE). Sie besteht aus einer dünnen Schicht von elektrokatalytisch abgeschiedenem Quecksilber auf einer Graphitelektrode.

Quecksilberfilmelektroden werden zur Bestimmung amalgambildender Schwermetalle in der Spurenanalytik verwendet. Der Hauptunterschied zwischen der Quecksilberfilmelektrode und der HMDE liegt in dem extrem kleinen Volumen an Quecksilber in der Filmelektrode. Mit einer Schichtdicke von  $5 \times 10^{-5}$  cm ist das Gesamtvolumen an Quecksilber im Film ca. 1000fach kleiner als in einem Quecksilbertropfen mit einem Durchmesser, der dem Durchmesser der Graphitelektrode entspricht.

Die Filmelektroden werden durch elektrokatalytische Abscheidung von Quecksilber auf einem geeigneten, inerten Material wie Kohlenstoff oder Edelmetallen erzeugt. Dabei ist zu beachten, dass die Abscheidung von Quecksilber auf Edelmetallen mit einer Amalgambildung einhergeht. Damit verbunden ist eine Verschiebung der Überspannung der Wasserstoffbildung, was zu einer Einschränkung des zur Verfügung stehenden Messbereiches führt. Wenn Quecksilber auf Graphit abgeschieden wird, kommt es zu keiner einheitlichen Filmbildung, sondern zu einer Abscheidung mikroskopisch kleiner Tröpfchen. Die Qualität der erzeugten Quecksilberoberfläche wird entscheidend durch die Elektrolysespannung bestimmt. Bei geringen Potentialen wird Quecksilber nur an aktiven Zentren an der Graphitoberfläche abgeschieden. Das Resultat sind größere, getrennt voneinander vorliegende Quecksilbertropfen. Es ist vorteilhafter, höhere Spannungen zu verwenden, um homogenere Filme (Mikrotröpfchen praktisch gleicher Größe) zu erhalten.

Der große Vorteil der MFE liegt, bedingt durch das geringe Volumen, in der Möglichkeit, Spuren amalgambildender Metalle mit Nachweisgrenzen von  $0.1 \mu\text{g/l}$  zu erreichen. Die Peaks sind schmaler und besser auswertbar als die Peaks, die man an der HMDE registrieren kann. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass der Anwender nicht direkt mit metallischem Quecksilber umgehen muss. Der große Nachteil liegt in der sehr aufwändigen Reinigung und Erneuerung der Elektrodenoberfläche verglichen mit der Quecksilbertropfelektrode. Aufgrund des geringen Volumens besteht eine größere Tendenz zur Bildung intermetallischer Verbindungen, die den Nachweis empfindlich stören können.

Im Moment wird am häufigsten Glaskohlenstoff (GC) als Elektrodenmaterial für die MFE verwendet. Zu diesem Zweck wird eine GC-Elektrode mit einem Durchmesser von 1-3 mm vorbereitet, die auf einer spiegelglatten Oberfläche poliert wird. Zusätzlich wird Aluminiumpulver mit einer Korngröße von 0.1 bis 0.01 µm verwendet.

Die Abscheidung des Quecksilbers erfolgt „in situ“. Das bedeutet, dass der Lösung in der Messzelle eine gewisse Menge einer quecksilberhaltigen Lösung zugesetzt wird (die Konzentration an Quecksilber sollte zwischen  $1-5 \times 10^{-5}$  M liegen). Die Abscheidung des Quecksilberfilms erfolgt simultan mit der Abscheidung der zu bestimmenden Ionen.

Während der voltammetrischen Messung ist es sehr wichtig, bei einer positiven Polarisierung der Elektrode den Scan bei 0 V zu unterbrechen, speziell dann, wenn Chloridionen in der Lösung anwesend sind. Unter diesen Bedingungen kommt es zur Bildung von Kalomel an der Oberfläche der MFE und damit zu einer empfindlichen Störung der Messung.

Die Bildung einer intermetallischen Verbindung wird zum Beispiel während der simultanen Bestimmung von Kupfer und Zink beobachtet. Diese Reaktion kann durch den Zusatz von Galliumionen verhindert werden.

Die Bildung einer Cu-Zn-Hg Verbindung findet im Quecksilber während der elektrolytischen Akkumulierung im ersten Schritt der analytischen Bestimmung statt. Unter diesen Bedingungen sind die Ergebnisse für Zink zumeist geringer, die für Kupfer höher als erwartet. Das hängt damit zusammen, dass die elektrochemische Auflösung der Cu-Zn-Hg Verbindung bei einem Potential stattfindet, welches sehr dicht am Potential der Kupferauflösung liegt.

Cu [ng/ml]	Zn [ng/ml]		error [%]
	given	found	
2.4	6.3	6.3	0
	16.3	15.8	-3.1
	26.3	25.1	-4.6
12.4	8.9	7.6	-14.6
	12.3	6.9	-44.0
42.4	8.9	2.4	-73.0
	18.9	12.6	-33.5
42.4 + 400 ng/ml Ga	16.4	16.4	0
	36.4	36.1	-0.8
	46.4	45.8	-1.3

In Tabelle ist ein solcher beobachtbarer Effekt dargestellt. Er ist charakteristisch für Quecksilberelektroden, tritt aber bei der MFE wesentlich deutlicher in Erscheinung als bei der HMDE. Werden der Probelösung Galliumionen zugesetzt, bildet sich die wesentlich stabilere Cu-Ga-Hg Verbindung. Es konnte experimentell gezeigt werden, dass nach einer Zugabe von Ga(III)-Ionen zu einem Acetatpuffer, der Zink, Cadmium, Kupfer und Blei enthielt, der Peak der anodischen Auflösung von Zink abnahm, der der anodischen Auflösung von Kupfer zunahm und damit die Präzision der Messung erheblich gesteigert werden konnte (vgl. Tabelle 1). Im Falle des Galliums ist es vorteilhaft, dass das Metall bei einem Potential von -0.97 V anodisch aufgelöst wird (gut getrennt von Zink und Cadmium).

## 2. Bestimmung von Zn, Cd, Pb und Cu in Wasser an einer MFE

**Prinzip** Die Metalle werden mittels anodic stripping voltammetry (ASV) an einer MFE bestimmt.

**Chemikalien** konz. HNO<sub>3</sub>, suprapur

**1 M Natriumacetatlösung:**

8.2 g/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**Standard-Lösungen (1 g/l):**

**Cd<sup>2+</sup>:** 0.2282 g CdSO<sub>4</sub>, 0.9 ml konz. HCl/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**Pb<sup>2+</sup>:** 0.1599g Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 0.6 ml konz. HNO<sub>3</sub>/ 100ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O **oder**  
0.1831 g Pb (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 3H<sub>2</sub>O, 0.6ml konz. HNO<sub>3</sub>/ 100ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**Cu<sup>2+</sup>:** 0.3929 g CuSO<sub>4</sub> 5H<sub>2</sub>O, 0.6 ml konz. HNO<sub>3</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**Zn<sup>2+</sup>:** 0.4399 g ZnSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O, 0.9 ml konz. HCl/ 100ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**Ga<sup>3+</sup>:** 0.2525 g GaCl<sub>3</sub>, 0.9 ml konz. HCl/ 100ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**Hg<sup>2+</sup>:** 0.1354 g HgCl<sub>2</sub>, 2.6 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ 100ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

Die Standardlösungen werden 1:10 und 1:100 verdünnt.

**Methode** DP-stripping solid

**Messlösung**

- 50 ml Probe + 0,5 ml konz. HNO<sub>3</sub> + 1 ml Acetatlösung. Mit Wasser auf 100 ml auffüllen
- davon 20 ml in die Messzelle
- 200 µl Hg-Standard
- 200 µl der 1:100 verdünnten Ga-Standardlösung

Wasserproben, die nur gering mit organischen Verbindungen belastet sind, können direkt verwendet werden, andere Proben müssen einem Aufschluss unterzogen werden (siehe A).

### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-1250	Inert gas [s]	600-900
Final E <sub>in</sub> [mV]	150	Number of scans [1]	1
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	20	Cleaning potential [mV]	200
		Cleaning time [s]	2-5
		Accumulation potential [mV]	-1300
		Accumulation time [s]	1-600
		Rest [s]	15
		Pulse height [mV]	50
		Pulse width [ms]	80

- Die Peakpotentiale liegen bei folgenden Werten:  
Zn -1080 mV, Cd -650 mV, Pb -450 mV, Cu -10 mV, Ga -830 mV.
- Auswertung erfolgt mittels Standardaddition.
- Bei geringen Metallionenkonzentrationen ist eine Blankmessung empfehlenswert.
- Soll kein Zink bestimmt werden, ist ein Zusatz von Galliumionen nicht nötig, das Anreicherungspotential und das Startpotential müssen dann auf -850 mV festgesetzt werden, die anderen Parameter bleiben unberührt.
- Nachweisgrenzen für Zn, Cd, Pb und Kupfer 0.05 µg/l.

## D. Weitere Anwendungen

### 1. Die Bestimmung von Vitamin C in Fruchtsäften und Marmeladen

**Prinzip** Vitamin C – Ascorbinsäure – wird elektrochemisch an der Quecksilberelektrode oxidiert und kann damit direkt voltammetrisch bestimmt werden.

**Chemikalien** **Grundelektrolyt:**  
**0.1 M Essigsäure/Natriumacetatpuffer:**  
 5.7 ml **Eisessig**  
 8.2034 g **NaCH<sub>3</sub>COO**  
 auffüllen auf 1 l mit H<sub>2</sub>O

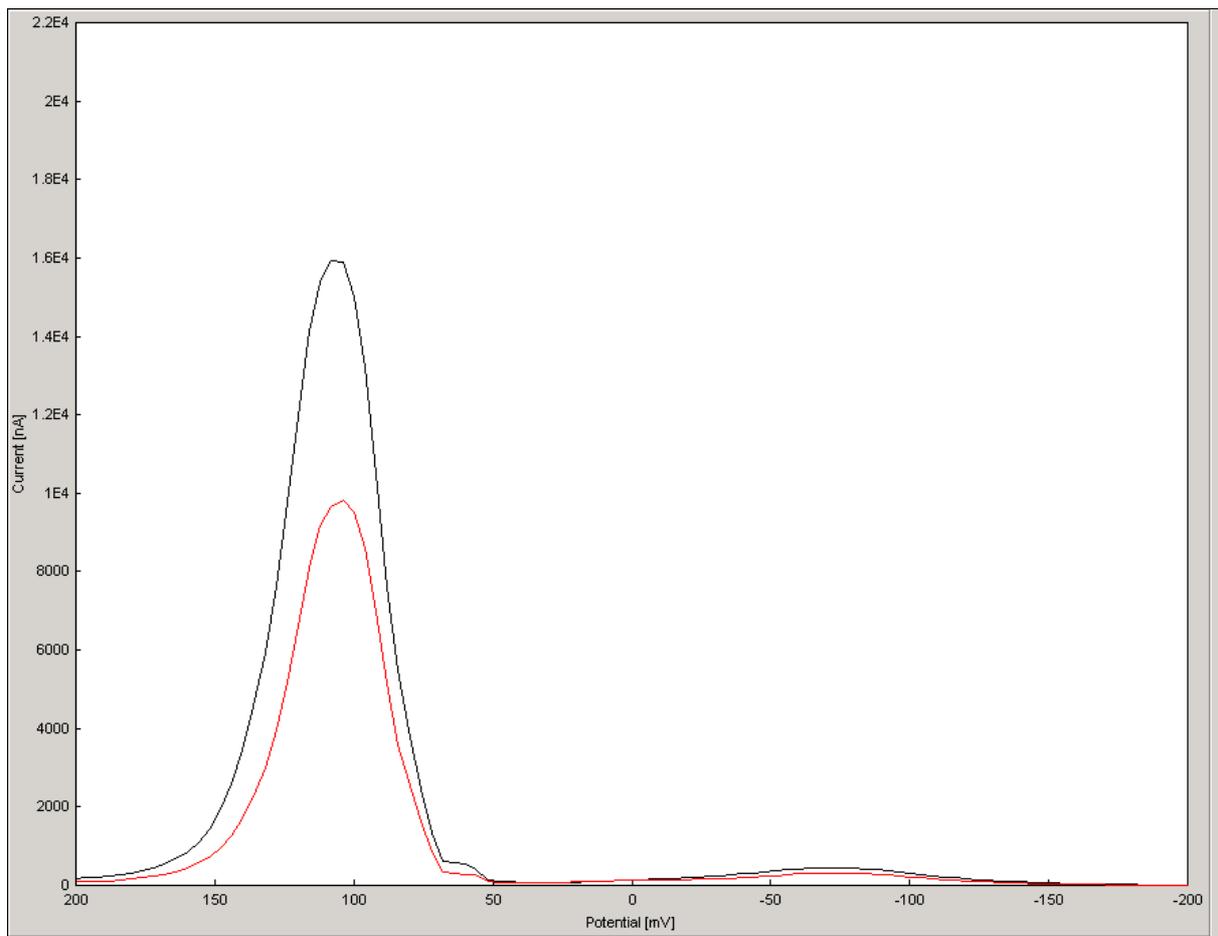
**Ascorbinsäure Standardlösung (1 g/l)**  
**muss täglich frisch angesetzt werden**

**Methode** DP voltammetry

**Messlösung** - 20 ml Puffer, 10 Minuten entgasen  
 - 0.2 ml Fruchtsaft oder 1-5 g Marmelade, nochmals eine Minute entgasen

#### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-200	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>fin</sub> [mV]	+250	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	20	Pulse height [mV]	50
		Pulse width [ms]	80



- Das Peakpotential der Ascorbinsäureoxidation liegt bei 100 mV.
- Die Auswertung erfolgt mittels Standardaddition.
- Nachweisgrenze 0.1 mg/l.

## 2. Bestimmung von Riboflavin

**Prinzip** Riboflavin kann an der Elektrodenoberfläche direkt reduziert werden.

**Chemikalien** **Grundelektrolyt:**  
**0.05 M KCl:**  
 3.728 g KCl/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O  
**0.1 M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:**  
 1.382 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O  
**0.3 M KOH:**  
 1.683 g KOH/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**Probe:**  
**Multivitamin-tabletten**, 1 Tablette wird in 50 ml 0.03 M KOH aufgelöst

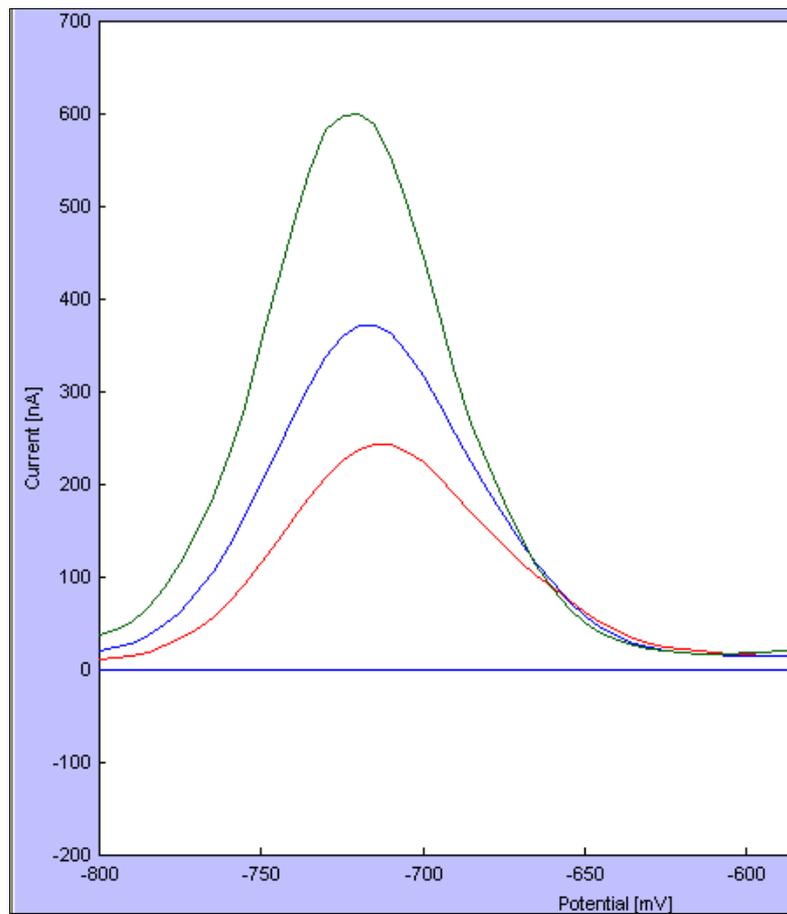
**Riboflavin-Standardlösung (1 g/l)**

**Methode** DP voltammetry

**Messlösung** - 3 ml Probelösung  
 - 17 ml Grundelektrolyt-Lösung

**Parameter**

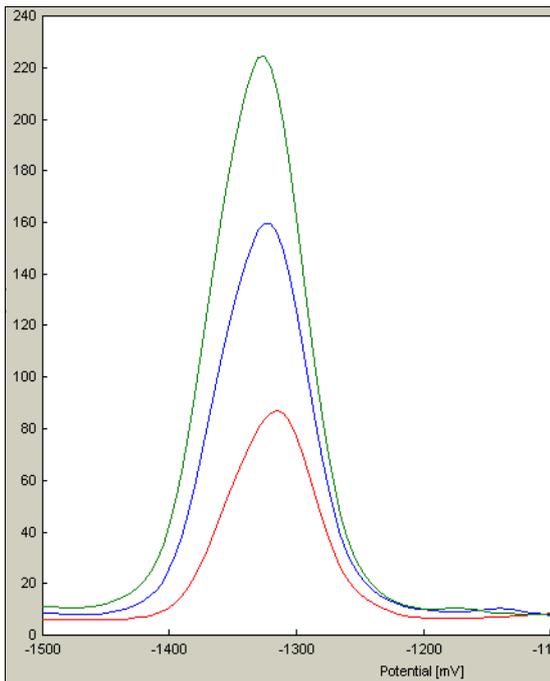
POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-550	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>in</sub> [mV]	-800	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	3	Pulse height [mV]	50
		Puls width [ms]	80



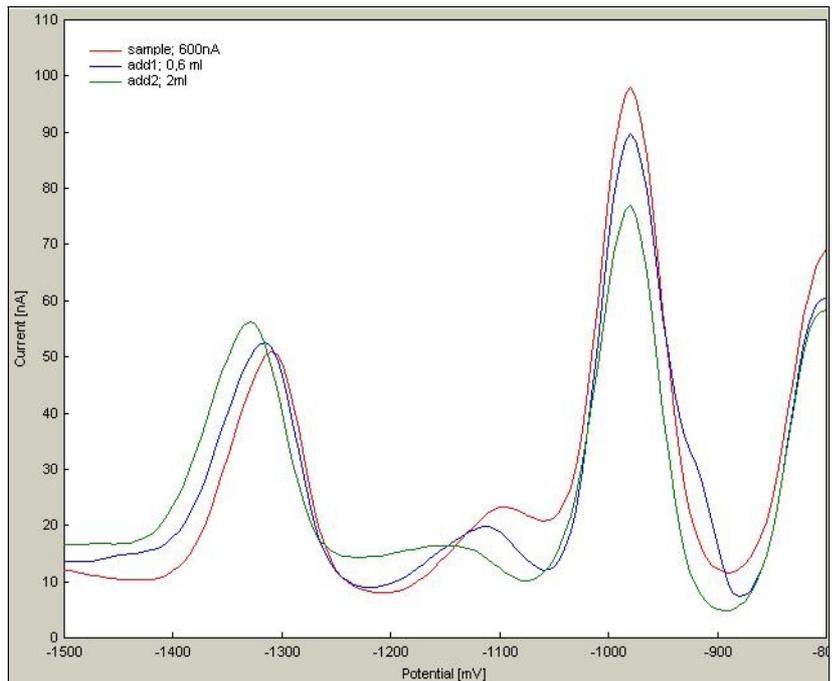
- Das Peakpotential liegt bei  $-720$  mV.
- Auswertung erfolgt mittels Standardaddition.
- Nachweisgrenze  $0.26$  mg/l.

### 3. Bestimmung von Pyridoxin (Vitamin B<sub>6</sub>) in Multivitamin-tabletten

<b>Prinzip</b>	Pyridoxin wird durch aktives Mangandioxid zu Pyridoxal oxidiert. Dieses kann an der Elektrodenoberfläche wieder reduziert werden.			
<b>Chemikalien</b>	<b>2.5 M NaOH:</b> 10 g NaOH/ 100 ml, auffüllen mit H <sub>2</sub> O  <b>MnO<sub>2</sub></b>  <b>Phosphatpuffer pH 6.8:</b> 7.16 g Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , 2.8 g KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> / 1 l, auffüllen mit H <sub>2</sub> O  <b>Probe:</b> <b>Multivitamin-tabletten</b> , 1 Tablette wird in 40 Phosphatpuffer gelöst Zusatz von 1 g MnO <sub>2</sub> 1 h schütteln Überschuss an MnO <sub>2</sub> wird durch Zentrifugieren abgetrennt.  <b>Pyridoxin-Standardlösung (1 g/l)</b>			
<b>Methode</b>	DP voltammetry			
<b>Messlösung</b>	- 15 ml Probelösung - 5 ml NaOH			
<b>Parameter</b>				
	<b>POTENTIAL</b>		<b>METHOD PARAMETERS</b>	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-800		Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>fin</sub> [mV]	-1500		Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	5		Pulse height [mV]	50
			Puls width [ms]	80



A.) Pyridoxin-Standardlösung

B.) Pyridoxin in einer Multivitamin-tablette.  
Der Peak bei -1 V ist verursacht durch Nicotinamid.

- Das Peakpotential für Pyridoxin liegt bei  $-1320$  mV.
- Es gibt keine Überlagerung anderer Vitamine. Die Trennung vom Peak verursacht durch Nicotinamid ist hinreichend groß, um Nicotinamid neben Pyridoxin zu bestimmen.
- Auswertung erfolgt mittels Standardaddition.
- Die Qualität der Bestimmung hängt erheblich von der Art der zu untersuchenden Tabletten ab. Die Methode ist nicht anwendbar auf Tabletten, die oberflächenaktive Kolloide enthalten, da diese stark an der Elektrodenoberfläche adsorbiert werden und damit die Elektroreduktion von Pyridoxal verhindern.
- Es ist sehr wichtig, den Überschuss an  $MnO_2$  sorgfältig abzutrennen, da die Peaks sonst stark verbreitert sind (störende Nebenreaktionen: Reduktion von Mn über viele Zwischenstufen)
- Pyridoxal ist nicht stabil in wässrigen alkalischen Lösungen, die Polarogramme müssen daher sofort nach Probenvorbereitung, spätestens jedoch 30 min. nach Beendigung der Probenvorbereitung, aufgenommen werden.
- Nachweisgrenze 68.82 mg/l

#### 4. Bestimmung von Cumarin in Wodka

**Prinzip** Die Reduktion von Cumarin an der hängenden Quecksilberelektrode wird zur Bestimmung herangezogen.

**Chemikalien** **Grundelektrolyt:**  
**0.1 M NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>3</sub> Puffer, pH 9,5:**  
 5.349 g NH<sub>4</sub>Cl, 7.6 ml NH<sub>3</sub> 25 %ig/ 1 l, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

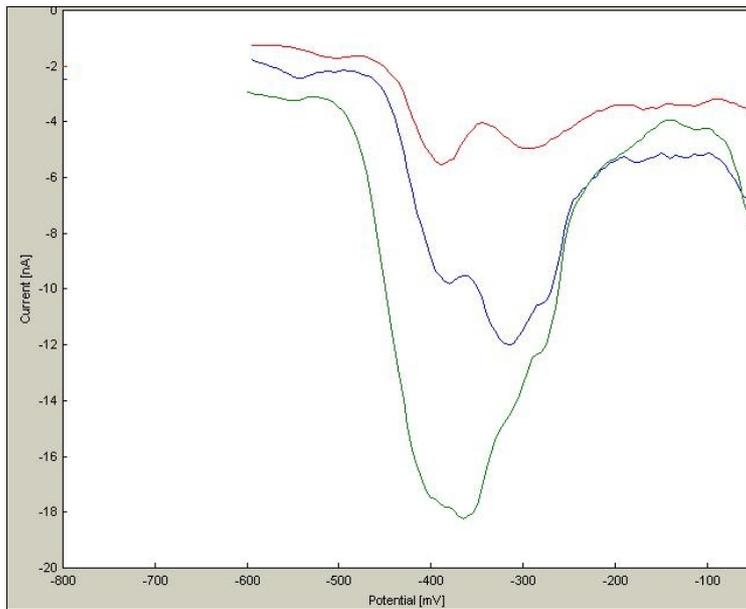
**Cumarin-Standardlösung (1 g/l) in Ethanol**

**Methode** DP-stripping HMDE

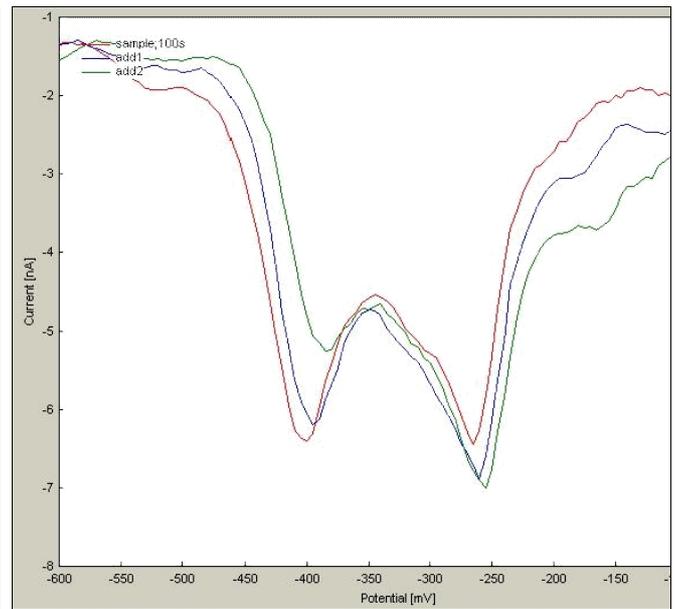
**Messlösung** - 20 ml Puffer  
 - 100 µl Probelösung

#### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-50	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>fin</sub> [mV]	-800	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	5	Accumulation potential [mV]	-50
		Accumulation time [s]	50
		Rest [s]	10
		Pulse height [mV]	-50
		Pulse width [ms]	80



A.) Cumarin-Standardlösung



B.) Wodka-Probe

- Das Peakpotential von Cumarin liegt bei  $-350$  mV.
- Bei geringen Konzentrationen kann ein Doppelpeak auftreten.
- In neutralen Lösungen werden die Peaks kleiner. Die besten Ergebnisse lassen sich in Lösungen mit pH-Werten von 9-10 erhalten.
- Auswertung erfolgt mittels Standardaddition.
- Nachweisgrenze  $0.57$  g/l

## 5. Bestimmung von Tartrazin

**Prinzip** Die Reduktion von Tartrazin wird an der hängenden Quecksilberelektrode wird zu dessen Bestimmung herangezogen.

**Chemikalien** **Grundelektrolyt:**  
**0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:**  
 5.6 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ 1 l, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

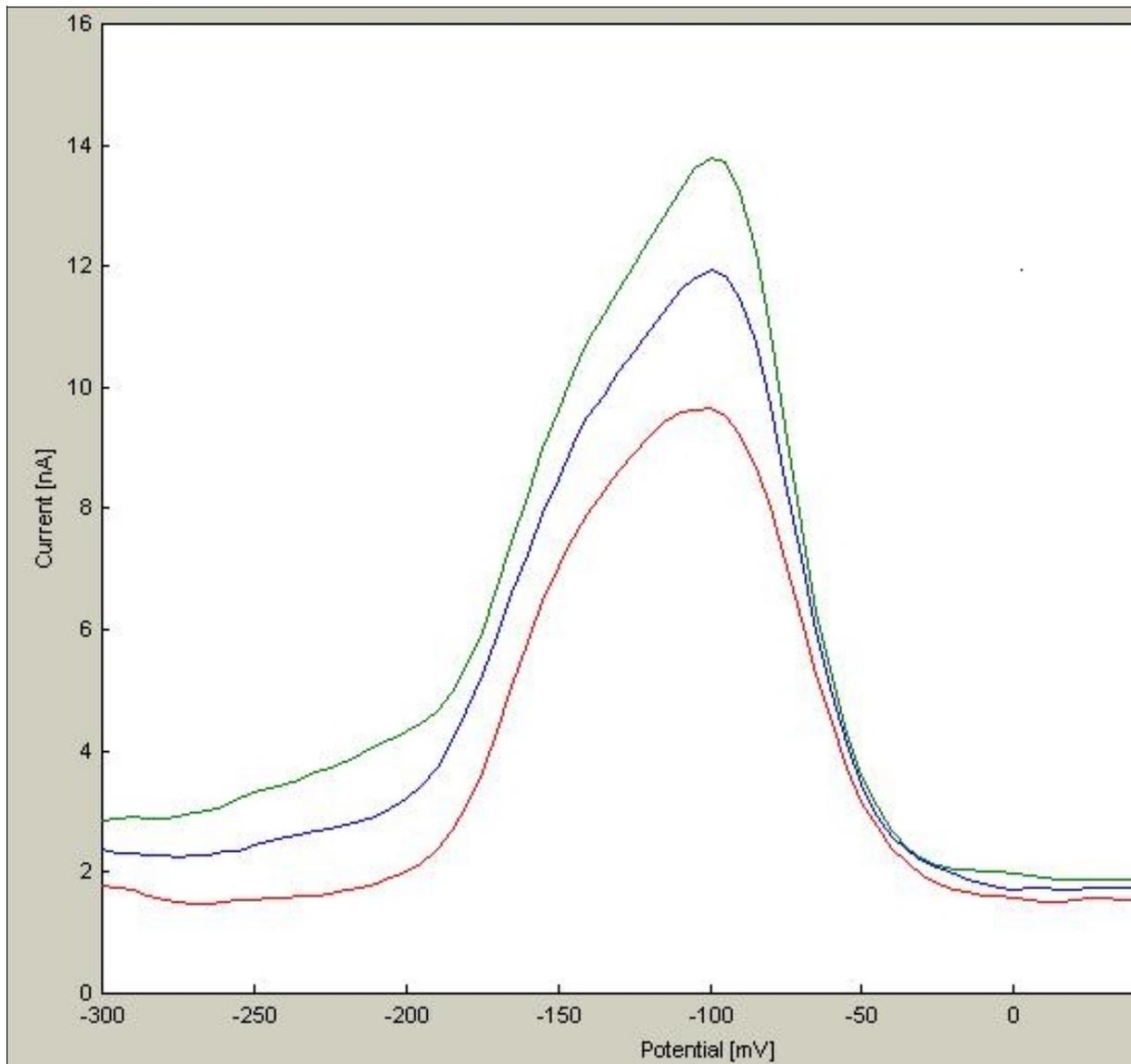
**Tartrazin-Standardlösung (1 g/l) H<sub>2</sub>O**

**Methode** DP stripping-HMDE

**Messlösung** - 20 ml Grundelektrolyt  
 - 20 µl wäßrige Probe

### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	100	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>fin</sub> [mV]	-300	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	5	Accumulation potential [mV]	100
		Accumulation time [s]	50
		Rest [s]	15
		Pulse height [mV]	50
		Pulse width [ms]	80



- Das Peakpotential von Tartrazin liegt bei – 110 mV.
- Auswertung erfolgt mittels Standardaddition.
- Nachweisgrenze 0.67 mg/l

## 6. Bestimmung von Zn, Cd, Pb, Cu, Tl, Ni und Co in Wasser (nach DIN)

Für die Bestimmung der Metalle werden Methoden mit elektrochemischer Anreicherung verwendet. Durch diese Anreicherung an der Quecksilberoberfläche wird eine hohe Sensitivität erreicht. Da die Metalle nicht in einem Schritt simultan detektiert werden können, werden separate Methoden verwendet:

### 5.1. Zn, Pb, Cu, Cd

### 5.2. Tl

### 5.3. Ni and Co

## 6.1. Bestimmung von Zn, Cd, Pb und Cu

**Prinzip** Zn, Cd, Pb und Cu können mittels anodic stripping voltammetry (ASV) an der hängenden Quecksilberelektrode bestimmt werden. Dabei werden die Metallionen im Anreicherungsschritt reduziert und als Amalgame im Quecksilber angereichert. Der Bestimmungsschritt beinhaltet die Rückoxidation der Metalle.

**Chemikalien** **Grundelektrolyt:**  
**0.1 M Essigsäure/Natriumacetatpuffer:**  
 5.7 ml **Eisessig**  
 8.2034 g **NaCH<sub>3</sub>COO**  
 auffüllen auf 1 l mit H<sub>2</sub>O

**Standardlösungen:**

**β (Zn<sup>2+</sup>) = 10 mg/l**

**β (Cd<sup>2+</sup>) = 0.1 mg/l**

**β (Pb<sup>2+</sup>) = 0.5 mg/l**

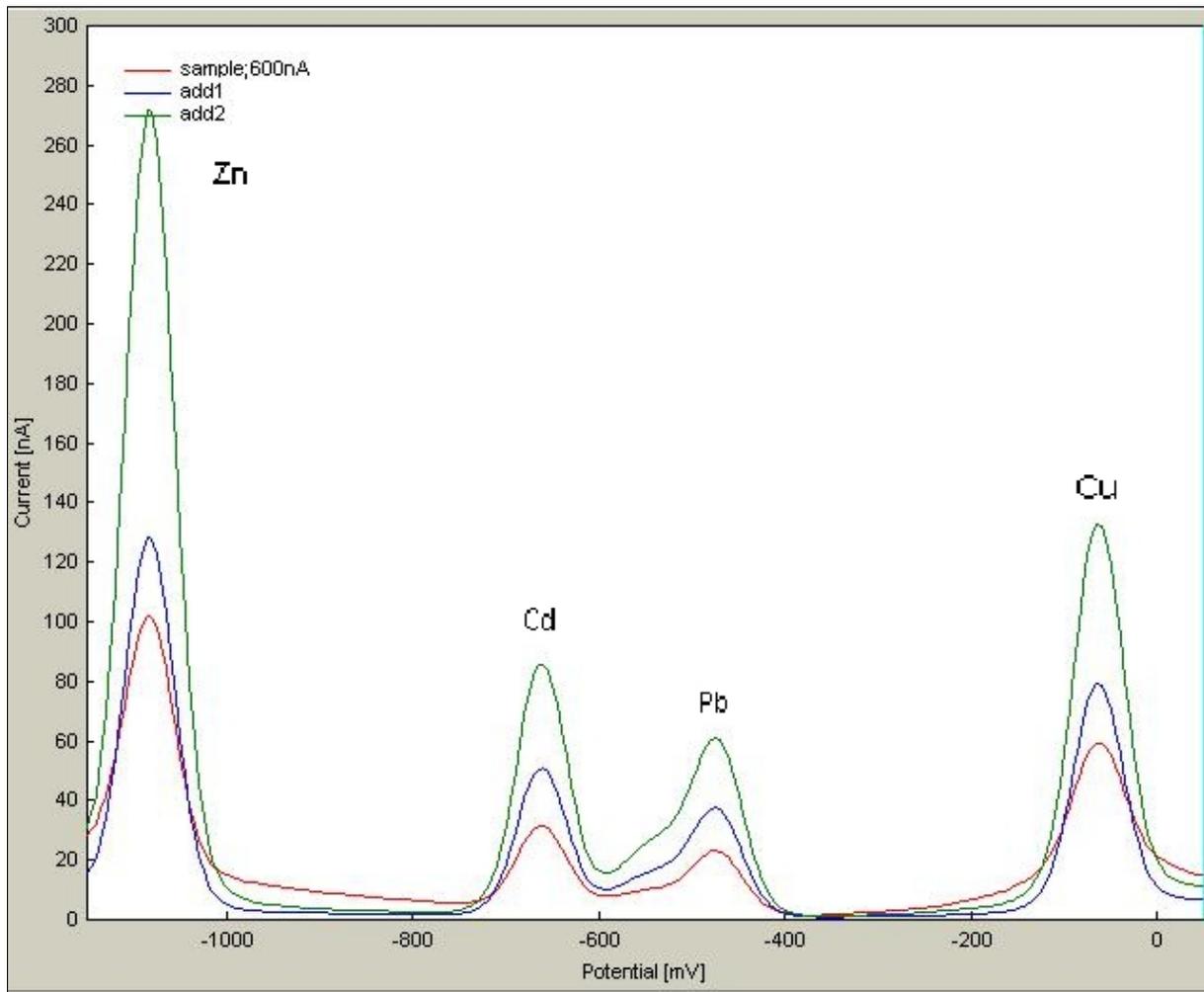
**β (Cu<sup>2+</sup>) = 2.5 mg/l**

**Methode** DP stripping-HMDE

**Messlösung** - 20 ml Wasserprobe  
 - 2 ml Grundelektrolyt

### Parameter

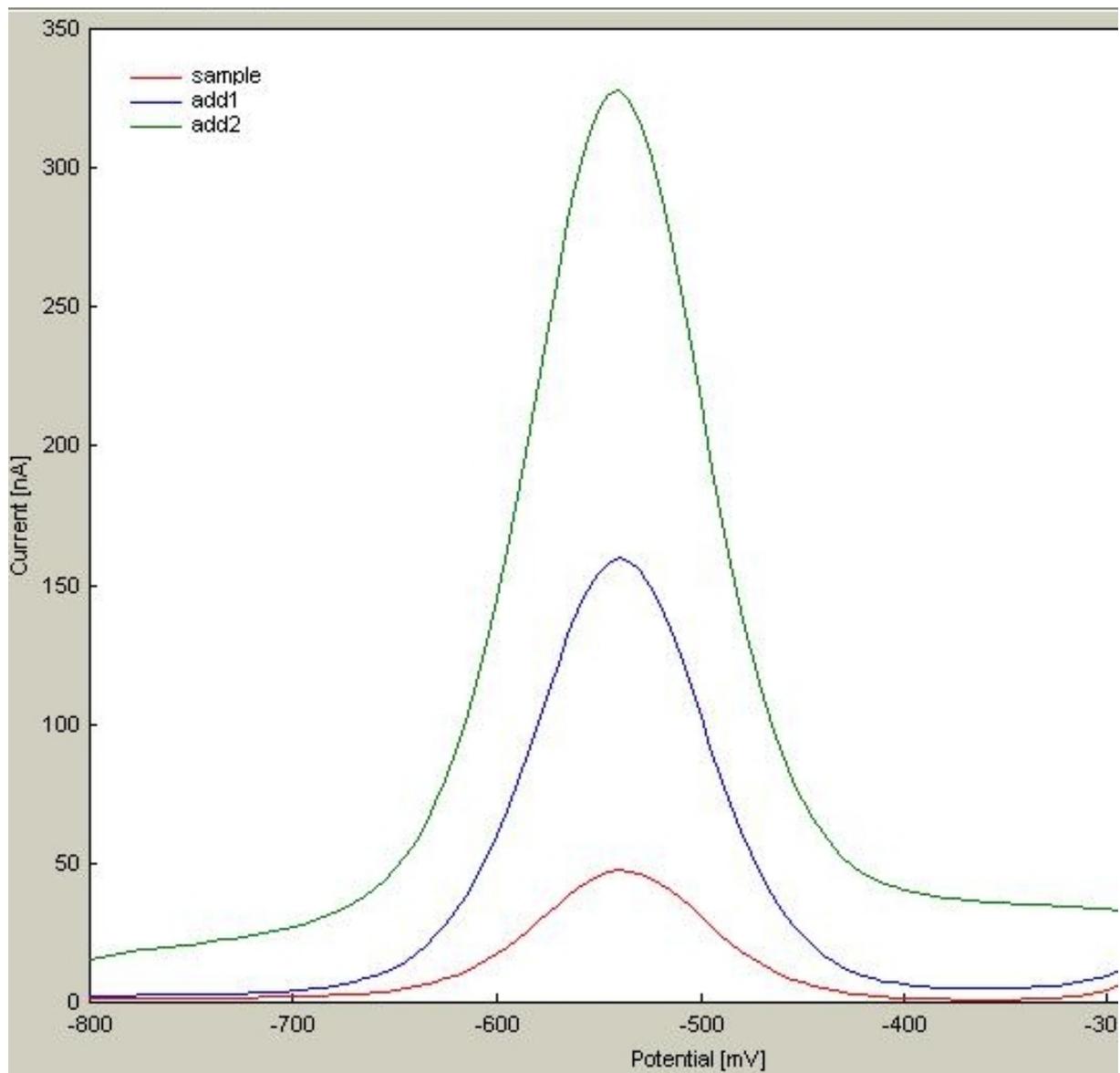
POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-1150	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>fin</sub> [mV]	50	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	5	Accumulation potential [mV]	-1150
		Accumulation time [s]	90
		Rest [s]	10
		Pulse height [mV]	50
		Pulse width [ms]	80



- Die Peakpotentiale liegen bei folgenden Werten:  
Zn -1000 mV, Cd -690 mV, Pb -500 mV, Cu -70 mV
- Auswertung erfolgt mittels Standardaddition.
- In wässrigen Proben mit hohen Zinkgehalten sollte Zink separat bestimmt werden mit kürzeren Anreicherungszeiten oder größeren Verdünnungen.

## 6.2. Bestimmung von Thallium

<b>Prinzip</b>	Das Peakpotential der Thalliumbestimmung kann sehr dicht an dem der Bleibestimmung liegen (im Acetatpuffer beträgt die Peakseparation nur 50 mV). Daher müssen diese beiden Metalle im Acetatpuffer nacheinander bestimmt werden. Durch einen Zusatz von EDTA kann Blei komplexiert (maskiert) werden. Man bestimmt erst die Summe Blei und Thallium, nach Zugabe von EDTA den Gehalt an Thallium und kann aus der Differenz die Menge an Bleiionen bestimmen.			
<b>Chemikalien</b>	<b>Grundelektrolyt:</b> <b>0.1 M Essigsäure/Natriumacetatpuffer:</b> 5.7 ml <b>Eisessig</b> 8.2034 g <b>NaCH<sub>3</sub>COO</b> auffüllen auf 1 l mit H <sub>2</sub> O  <b>Standardlösung:</b> <b>β(Tl) = 0.5 mg/l</b>  <b>0.1 M EDTA-Lösung</b>			
<b>Methode</b>	DP stripping-HMDE			
<b>Messlösung</b>	- Lösung aus Versuch 5.1 - 200 µl EDTA			
<b>Parameter</b>				
<b>POTENTIAL</b>			<b>METHOD PARAMETERS</b>	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-800		Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>fin</sub> [mV]	-200		Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	5		Accumulation potential [mV]	-800
			Accumulation time [s]	180
			Rest [s]	10
			Pulse height [mV]	50
			Pulse width [ms]	80



- Das Peakpotential für Thallium liegt bei  $-550$  mV.
- Die Auswertung erfolgt mittels Standardaddition.
- Nachweisgrenze  $0.89 \mu\text{g/l}$

### 6.3. Bestimmung von Ni und Co

**Prinzip** Cobalt und Nickel werden mittels adsorptive stripping voltammetry (AdSV) bestimmt. Die beiden Metallionen bilden mit DMG sehr starke Komplexe. Diese Komplexe werden an der Oberfläche der Quecksilberelektrode angereichert. Im Bestimmungsschritt können Nickel und Cobalt aus diesen Komplexen reduziert werden.

**Chemikalien** **0.1 M DMG-Lösung:**  
116 mg / 100ml Ethanol

**Grundelektrolyt:**  
**0.1 M NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>3</sub> Puffer pH 9.5:**  
5.349 g NH<sub>4</sub>Cl, 7.6 ml NH<sub>3</sub> 25 %ig/ 1 l, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

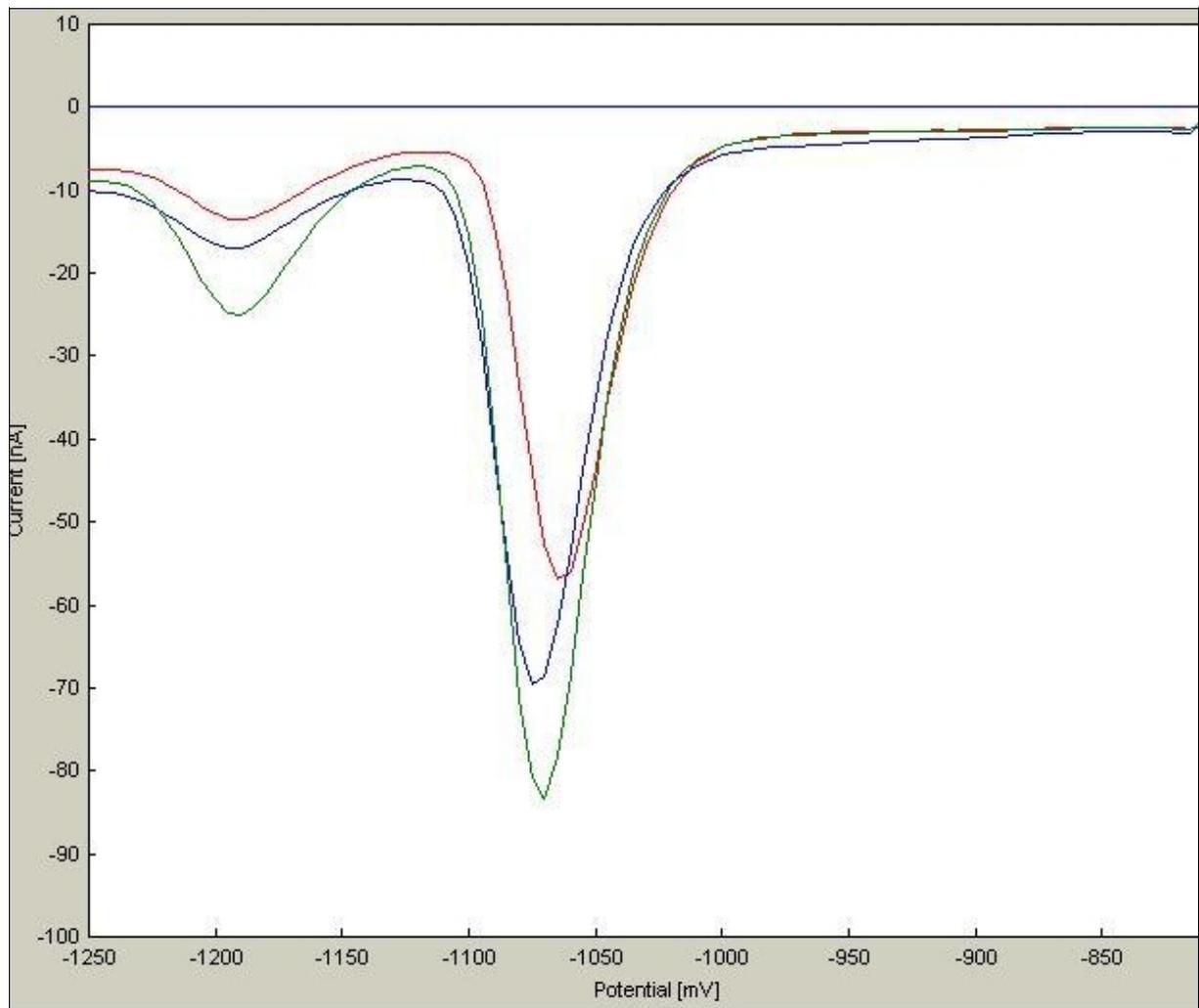
**Standardlösungen:**  
**β (Ni<sup>2+</sup>) = 1 mg/l**  
**β (Co<sup>2+</sup>) = 0.1 mg/l**

**Methode** DP stripping-HMDE

**Messlösung** - 20 ml verdünnte Lösung (Verdünnung mit 0.01M HNO<sub>3</sub>)  
- 1 ml Ammoniakpuffer  
- 0.2 ml DMG-Lösung

#### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-800	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>fin</sub> [mV]	-1250	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	13	Accumulation potential [mV]	-700
		Accumulation time [s]	90
		Rest [s]	10
		Pulse height [mV]	-50
		Pulse width [ms]	80



- Das Peakpotential von Ni liegt bei  $-1075$  mV und das von Cobalt bei  $-1200$  mV.
- Auswertung erfolgt mittels Standardaddition.

## 7. Bestimmung von Kupfer und Blei in Wein

**Prinzip** Kupfer und Blei werden mit der anodic stripping voltammetry (ASV) am hängenden Quecksilbertropfen bestimmt.

**Chemikalien** **1 M HCl:**  
83 ml konz. HCl/ 1 l, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**Standard-Lösungen (1 g/l):**

**Pb<sup>2+</sup>:** 0.1599g Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 0.6 ml konz. HNO<sub>3</sub>/ 100ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O **oder**  
0.1831 g Pb (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 3H<sub>2</sub>O, 0.6ml konz. HNO<sub>3</sub>/ 100ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**Cu<sup>2+</sup>:** 0.3929 g CuSO<sub>4</sub> 5H<sub>2</sub>O, 0.6 ml konz. HNO<sub>3</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**Messlösung** - 10 ml Wein  
- 10 ml 1 M HCl

### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-800	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>fin</sub> [mV]	+150	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	20	Accumulation potential [mV]	-800
		Accumulation time [s]	0-300
		Rest [s]	15
		Pulse height [mV]	50
		Pulse width [ms]	80

- Das Peakpotential von Blei liegt bei -400 mV, das von Kupfer bei -100 mV
- Die Auswertung erfolgt mittels Standardaddition.
- Eine Blankmessung ist empfehlenswert, anstelle von Wein wird hierbei Wasser verwendet.

## 8. Bestimmung von Zn, Pb und Cu in Zucker, Chillipulver und Chillisauce

**Prinzip** Die Metalle können mit Hilfe der anodic stripping voltammetry (ASV) bestimmt werden. Wichtig ist bei den genannten Lebensmittelproben, dass ein SäureAufschluss mit einem UV-Aufschluss kombiniert wird.

**Chemikalien** **Grundelektrolyt:**  
**0.1 M Essigsäure/Natriumacetatpuffer, 0.25 M NaCl**  
 5.7 ml **Eisessig**  
 8.2034 g **NaCH<sub>3</sub>COO**  
 14.611 g **NaCl**  
 auffüllen auf 1 l mit H<sub>2</sub>O

**Standardlösungen (1 g/l):**

**Pb<sup>2+</sup>:** 0.1599 g Pb(NO<sub>3</sub>), 0.6 ml konz. HNO<sub>3</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O **oder**  
 0.1831 g Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 3H<sub>2</sub>O, 0.6 ml konz. HNO<sub>3</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**Cu:** 0.3929 g CuSO<sub>4</sub> 5H<sub>2</sub>O, 0.6 ml konz. HNO<sub>3</sub>/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

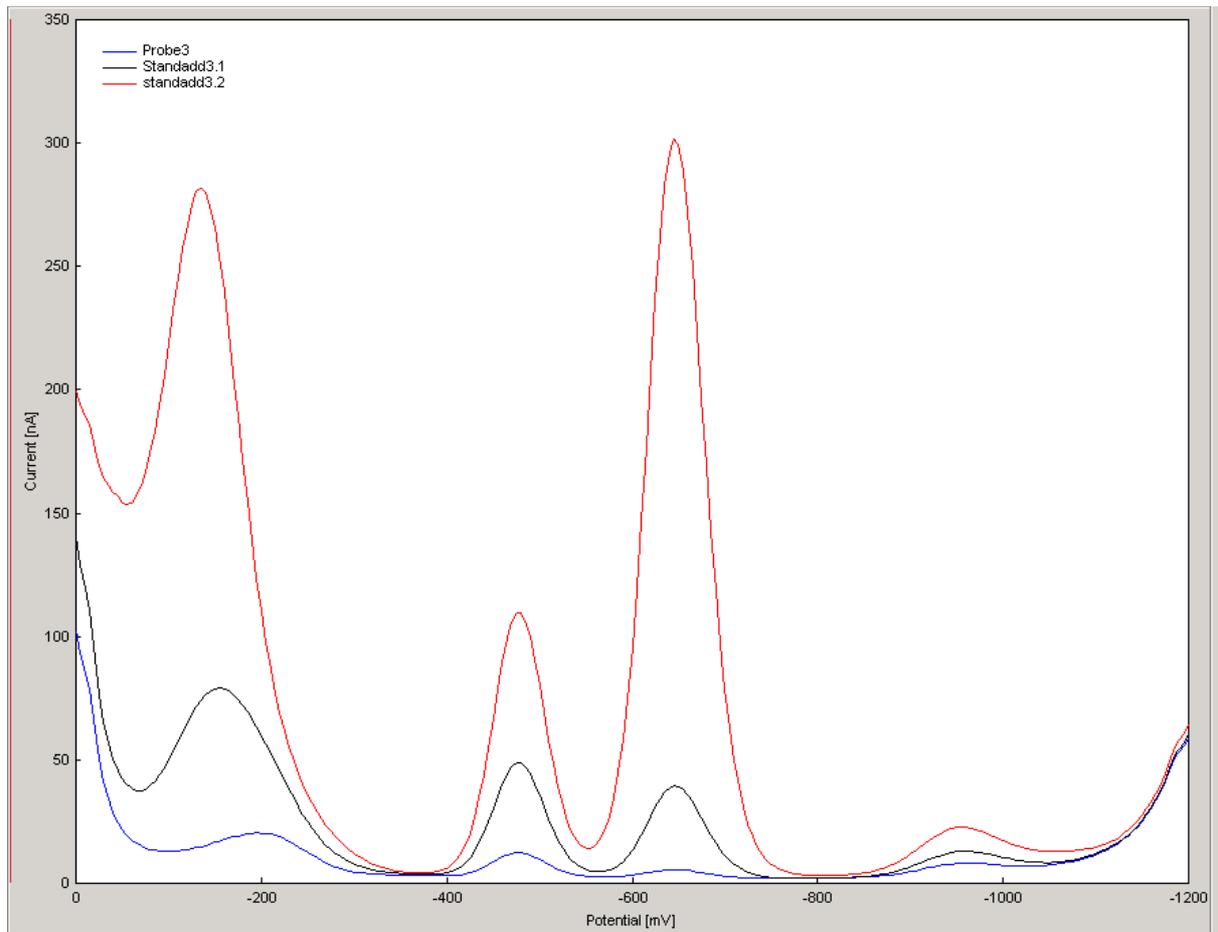
**Zn<sup>2+</sup>:** 0.4399 g ZnSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O, 0.9 ml konz. HCl/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

Die Standardlösungen werden 1:10 bzw. 1:100 verdünnt.

**Methode** DP stripping-HMDE

**Messlösung** - 9 ml Probe  
 - 9 ml Grundelektrolyt

Parameter		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-1200	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>fin</sub> [mV]	50	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	10	Accumulation potential [mV]	-1200
		Accumulation time [s]	0-300
		Rest [s]	15
		Pulse height [mV]	50
		Pulse width [ms]	80



### Beispiel Chillisauce

- Die Peakpotentiale liegen bei folgenden Werten: Zn -980 mV, Pb -500 mV, Cu -100 mV.
- Die Auswertung erfolgt mittels Standardaddition.
- Bei geringen Konzentrationen empfiehlt sich eine Blankmessung. Dann sollte eine Wasserprobe der gesamten Aufschluss- und Messprozedur unterzogen werden.

## 9. Bestimmung von Eisen in Zucker

**Prinzip** Eisen kann in einer alkalischen Lösung von Triethylamin Komplexe bilden. Diese können an einer Quecksilberelektrode adsorbiert und im Anschluss kathodisch reduziert werden. Wichtig ist bei Zuckerproben, dass ein Säure-Aufschluss mit einem UV-Aufschluss kombiniert wird.

**Chemikalien** **Triethylamin-Lösung**  
7.5 g/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**3 M KOH**  
16.831 g KOH/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

**Fe<sup>3+</sup>-Standardlösung (1 g/l):**  
0.7234 g Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 9H<sub>2</sub>O, 0.9 ml konz. HCl/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O **oder**  
0.4978 g FeSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O, 0.9 ml konz. HCl/ 100 ml, auffüllen mit H<sub>2</sub>O

Die Standardlösung wird 1:10, 1:100 bzw. 1:200 verdünnt.

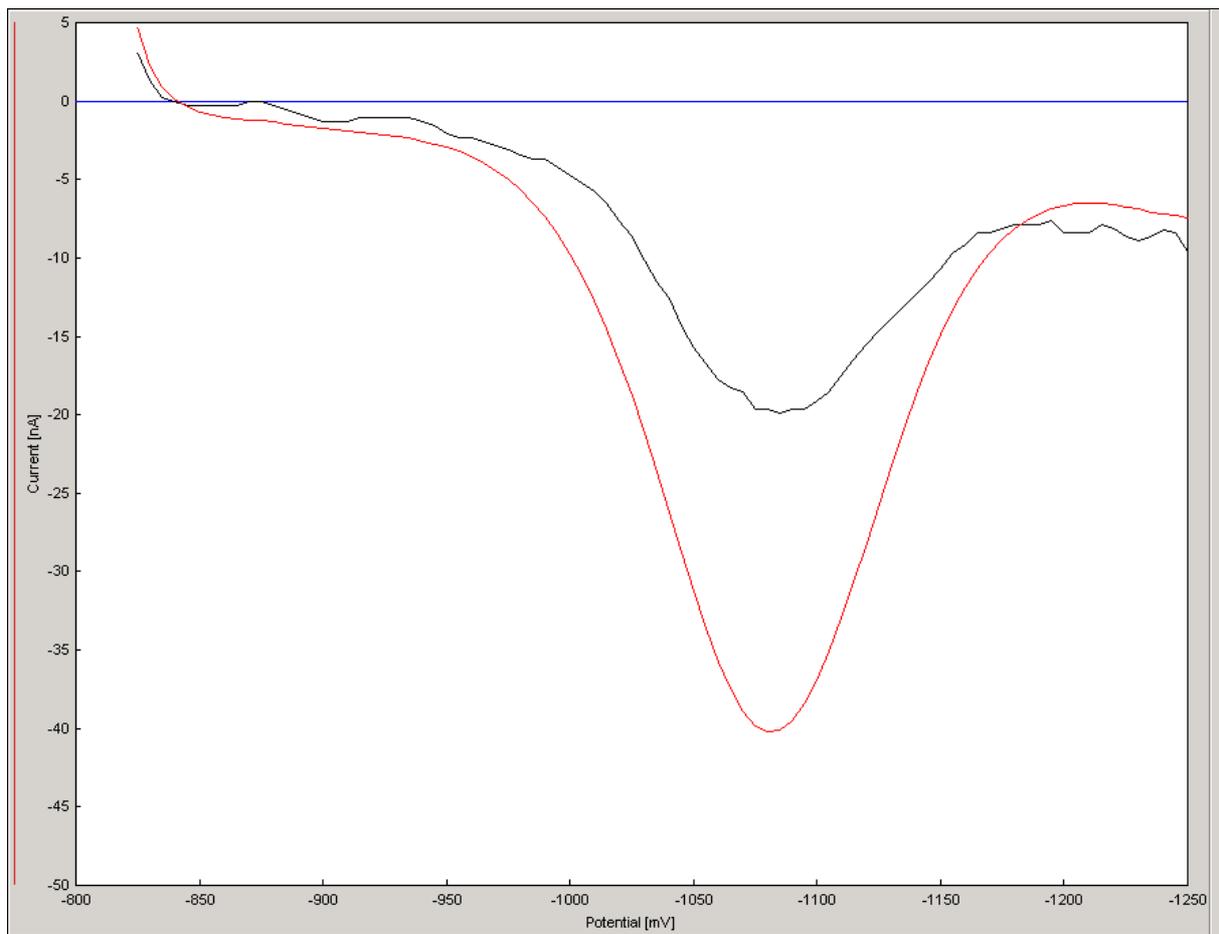
**Methode** DP stripping-HMDE

**Messlösung**

- 9 ml der wässrigen Probe
- 9 ml 3 M KOH
- 12 ml Triethylamin-Lösung

### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-800	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>fin</sub> [mV]	-1250	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	20	Accumulation potential [mV]	-800
		Accumulation time [s]	0-60
		Rest [s]	0-10
		Pulse height [mV]	-50
		Pulse width [ms]	80



- Der Eisenpeak tritt bei -1085 mV auf.
- Die Auswertung erfolgt mittels Standardaddition.

## 10. Bestimmung von Fruktose in Früchten und Fruchtsäften

**Prinzip** Fruktose lässt sich mit der linear sweep voltammetry (LSV) in stark alkalischem Medium bestimmen.

**Chemikalien** LiOH/LiCl

**0.5 %ige Gelatine-Lösung, muss frisch angesetzt werden**

**Fruktose-Standardlösung (1g/l)**

**Methode** DC voltammetry

**Messlösung**

- 20 ml LiOH/LiCl
- 0.5 ml Saft
- 0.2 ml Gelatine

### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial $E_{in}$ [mV]	-1600	Inert gas [s]	300-600
Final $E_{fin}$ [mV]	-2300	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [ $mV \cdot s^{-1}$ ]	20	Pulse height [mV]	-50
		Pulse width [ms]	80

- Der Peak der Fruktosereduktion liegt bei -1700 mV.
- Die Auswertung erfolgt mittels Standardaddition.

## 11. Bestimmung von Antimon

**Prinzip** Antimon wird durch die anodic stripping voltammetry bestimmt

**Chemikalien** 1 M KCNS

0.3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**Sb Standard Lösung (1g/l)**

**Methode** DP stripping - HMDE

**Messlösung** - 10 ml der Probe  
- Hinzufügen von 0.25 ml KCNS und 0.5 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-300	Inert gas [s]	600-900
Final E <sub>fin</sub> [mV]	100	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	20	Accumulation potential [mV]	-300
		Accumulation time [s]	15-300
		Rest [s]	10-15
		Pulse height [mV]	50
		Pulse width [ms]	80

- Der Peak von Antimon liegt bei -0.07 V.
- Die Auswertung erfolgt mittels Standardaddition.
- Im Falle geringer Antimonkonzentrationen sollte eine Blindwertkorrektur durchgeführt werden.

## 12. Bestimmung von Arsen

### 12.1. Bestimmung von Arsen I

**Prinzip** Arsen wird mittels cathodic stripping Technik mit der HMDE bestimmt.

**Chemikalien** **Konzentrierte HCl**  
mit hohem Reinheitsgrad

**Hydrazinhydrochloridlösung**  
1 g in 100 ml H<sub>2</sub>O

**Kupfersalzlösung**  
0.6 mg Cu in 1 ml (1g/l)

**As-Standardlösung (1g/L)**  
Die Standardlösung ist 1:10 und 1:100 zu verdünnen.

**Methode** DP stripping - HMDE

**Messlösung**

- 20 ml der Probelösung in die Messzelle
- hinzufügen von 1 ml konzentrierter HCl
- hinzufügen von 0.5 ml Hydrazinhydrochloridlösung
- hinzufügen von 0.2 ml Kupfersalzlösung

#### Parameters

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-100	Inert gas [s]	600-900
Final E <sub>fin</sub> [mV]	-850	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	20	Accumulation potential [mV]	-500
		Accumulation time [s]	100-400
		Rest [s]	30
		Pulse height [mV]	-50
		Pulse width [ms]	80

- Das Peakpotential für Arsen(III) liegt bei -0.75 V.
- Die Bestimmung erfolgt mittels Standardaddition.
- Im Falle geringer Arsenkonzentrationen ist eine Blankmessung empfehlenswert.
- Hinweis: Mit der beschriebenen Methode kann nur As(III) bestimmt werden.
- Nach Entnahme der Wasserprobe, muss sofort Hydrazinhydrochlorid hinzugegeben werden (0.25 g/500 ml). Die Wassertemperatur muss bei – 4°C gehalten werden.
- Zur Bestimmung von Gesamt\_Arsen muss eine chemische Reduktion vorgenommen werden:  
zu 50 ml Wasser in einem gibt man 1 g NaCl und 0.2 g of Hydrazin Hydrochlorid. Die Lösung wird dann durch 4 ml konz. HCl angesäuert. Danach gibt man 1 ml 48% Hbr hinzu und erhitzt die Lösung in einem Becherglas auf 90°C (mit einem Urglas abdecken).
- Bei der Bestimmung von Arsen in biologischen Proben muss darauf geachtet werden, dass während des Aufschlussverfahrens kein Arsen in Form von AsH<sub>3</sub> verloren geht. Geben Sie bei einer trockenen Veraschung immer Reagentien wie MgO oder MgNO<sub>3</sub> zur Probe.

## 12.2. Bestimmung von Arsen II

**Prinzip** Arsen wird von der Probe als  $\text{AsH}_3$  abgetrennt. Dieses wird dann zu  $\text{AsO}_2^-$  oxidiert. Letzteres wird durch DP Voltammetrie an der HMDE bestimmt

**Chemikalien**

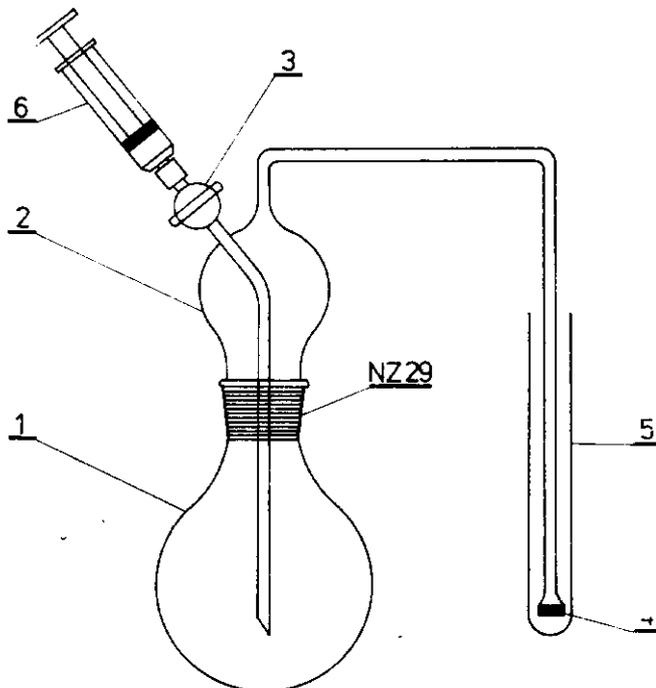
- konzentrierte  $\text{HNO}_3$
- konzentrierte  $\text{HCl}$
- gesättigte  $\text{SnCl}_2$  Lösung in konz.  $\text{HCl}$ .
- 30%  $\text{KI}$  Lösung
- 0.01 M  $\text{AgNO}_3$
- Zinkpulver (p.a.)

**Methode** DP voltammetry

### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial $E_{in}$ [mV]	-150	Inert gas [s]	300-600
Final $E_{in}$ [mV]	-900	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	20	Pulse height [mV]	-50
		Pulse width [ms]	80

### Glasapparatur



- 1 – Reaktionsgefäß
- 2 – Adapter zur Gasausleitung
- 3 – Ventil
- 4 – Glasfritte
- 5 – Reagenzglas
- 6 – 10 ml Spritze. Verbunden mit (2) durch ein kurzes Schlauchstück

**Probenvorbereitung:**

100 bis 300 ml der wässrigen Probe (je nach Arsengehalt) werden nach Zugabe 5 mL Konz.  $\text{HNO}_3$  auf ein Volumen von ca. 30 ml eingengt. Diese Lösung wird dann in das Reaktionsgefäß überführt. 0,5 ml der  $\text{SnCl}_2$  Lösung und 2-4 ml 30% KCl Lösung werden zugegeben, das Gefäß wird verschlossen, und der Inhalt ständig gerührt. Nach einigen Minuten werden 5g Zinkpulver hinzugefügt. Das Gefäß wird jetzt mit dem Gasausleitungsadapter verbunden, dessen Ende in ein Reagenzglas eintaucht, das mit 10ml 0,01 M  $\text{AgNO}_3$  Lösung gefüllt ist. Die Spritze wird mit konz. HCl gefüllt und am Adapter befestigt. Das Ventil wird geöffnet und 5 ml HCL in das Reaktionsgefäß injiziert. Danach wird das Ventil wieder geschlossen. In der Mischung beginnt jetzt die Entwicklung von Gasen, darunter  $\text{AsH}_3$ , die sich durch Blasenbildung im Reagenzglas bemerkbar macht. Die Anwesenheit von Arsen führt zu einer allmählichen Dunkelfärbung der Lösung. Wenn die Reaktion langsamer wird, kann ggf. nochmals HCl injiziert werden. Nach ca. 50 Min. ist die Entwicklung von Arsin beendet, und die Spritze kann entfernt werden. Zur Sicherheit kann die Apparatur noch kurz mit Inertgas durchspült werden, um das gebildete Arsin komplett in die  $\text{AgNO}_3$  Lösung zu überführen. Dieser Schritt ist aber meistens nicht notwendig.

In der  $\text{AgNO}_3$  Lösung wird das Arsin zu Arsenit oxidiert. Durch Zugabe von 1 ml konz. HCl wird nun das Silber aus der Lösung ausgefällt. Das Reagenzglas wird gut durchgeschüttelt, der AgCl Niederschlag anschließend abzentrifugiert.

**Messung**

Die erhaltene klare Lösung wird mit dest. Wasser auf 20 ml aufgefüllt und in das Polarographiegefäß überführt. Die Arsenbestimmung erfolgt mit der Methode DP-Voltammetry und den o.g. Parametern

- Arsenit erzeugt einen Peak bei  $-450$  mV
- die Auswertung erfolgt durch Standardaddition.
- Hinweis: Antimon zeigt eine ähnliche Reaktion wie Arsen, und erzeugt einen von Arsen gut separierten Peak bei  $-150$  mV. Da die Erzeugung von Stilbin aber nur mit 20% Ausbeute erfolgt, ist die beschriebene Methode zu Bestimmung von Antimon ungeeignet.
- Da viele Reagentien Spuren von Arsen enthalten, sollte eine Blindwertmessung durchgeführt werden..
- Bei der Bestimmung von Arsen in biologischen Proben muss darauf geachtet werden, dass während des Aufschlussverfahrens kein Arsen in Form von  $\text{AsH}_3$  verloren geht. Geben Sie bei einer trockenen Veraschung immer Reagentien wie MgO oder  $\text{MgNO}_3$  zur Probe.

### 12.3. Bestimmung von Arsen III

**Prinzip** Arsen(III) kann durch anodische Stripping Voltammetrie an einer Gold Elektrode bestimmt werden, deren Oberfläche vorher konditioniert und ggf. gereinigt wird

**Chemikalien**

- Konzentrierte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> , 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- Konzentrierte HCl, 1M HCl
- 0,2% wässrige Lösung von Triton X-100
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pulver (Partikelgröße <= 0.3 µm)

**Methode** anodic stripping voltammetry

#### Reinigung der Gold Elektrode

Wenn die Oberfläche der Gold Elektrode Ablagerungen aufweist muss Sie mit Hilfe des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pulvers nass poliert werden, bis Sie eine spiegelgatte Oberfläche aufweist. Anschließend wird Sie einige Minuten in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingetaucht, und dann mit Wasser abgespült.

#### Konditionierung der Gold Elektrode

Man gibt 20 ml Wasser und 1 ml konzentrierte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in die Messzelle. Die Konditionierung erfolgt mit der Methode Prep SE mit folgenden Parametern:

#### Parameters

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	200	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>fin</sub> [mV]	1900	Number of scans [1]	50
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	700	Pause Tin [s]	0
		Pause Tfin [s]	0
		Number of scans M [1]	2
		Pause Tin M [s]	0
		Pause Tfin M[s]	0

Während der Konditionierung ist zu sehen, dass die Strom-Spannungskurven sich einem „Endzustand“ annähern. Die Kurven können anschließend gelöscht werden

## Messung

**Methode** DP stripping – SE

**Messlösung** 20 ml Probe und 1 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden in die Messzelle gefüllt. Die Lösung wird 5 Min entlüftet. Nach der Zugabe von 0,1 ml konz. HCl und 0,1 ml der Triton X Lösung wird die Messung mit der Methode "DP stripping – SE" und den folgenden Parametern durchgeführt.

### Parameter

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-300	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>fin</sub> [mV]	400	Number of scans [1]	3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	20	Cleaning potential [mV]	2500
		Cleaning time [s]	10-15
		Accumulation potential [mV]	-300
		Accumulation time [s]	20-180
		Rest [s]	30
		Pulse height [mV]	50
		Pulse width [ms]	80

Arsen erzeugt einen anodischen Peak im Bereich von 160 bis 30 mV. Die Auswertung erfolgt durch Standard Addition. Für As Konzentrationen von 2 – 25 ppb sollte die Anreicherungszeit 180 s gewählt werden. Bei höheren Konzentrationen kann diese Zeit verkürzt werden.

### Anmerkungen:

- Mit der beschriebenen Methode kann nur As(III) bestimmt werden
- Bei Wasserproben ist es wichtig darauf zu achten, dass AS(III) nicht zu As(V) oxidiert wird. Dies kann durch Zugabe von z.B. Hydrazin oder Ascorbinsäure erreicht werden.
- Das sehr positive Reinigungspotential von 2500 mV ist notwendig, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.
- Die Zugabe von HCl ist notwendig, da ansonsten die Empfindlichkeit erheblich schlechter wird. Bei Proben mit höheren As Konzentrationen kann die HCl Zugabe auf 0,05 ml reduziert werden.
- Oberflächenaktive Substanzen verbessern die Empfindlichkeit der Methode. Daher müssen organische Verunreinigungen der Probe hier nicht entfernt werden, und deshalb wird auch die Zugabe von Triton-X 100 empfohlen.
- Zur Bestimmung von Gesamt Arsen muss vor der Analyse das As(V) zu As(III) reduziert werden. Eine einfache Methode dazu ist die Einleitung von gasförmigen SO<sub>2</sub>
- Bei der Bestimmung von Arsen in biologischen Proben muss darauf geachtet werden, dass während des Aufschlussverfahrens kein Arsen in Form von AsH<sub>3</sub> verloren geht. Geben Sie bei einer trockenen Veraschung immer Reagentien wie MgO oder MgNO<sub>3</sub> zur Probe.

## 12.4. Bestimmung von Arsen in Phosphorsäure

<b>Prinzip</b>	Die Bestimmung wird durch anodisches Stripping an einer Gold-Elektrode durchgeführt. Zur Konditionierung der Gold Elektrode siehe Kap. 12.3.
<b>Chemikalien</b>	Lösung von 1 M HCl und 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaOH, Hydrazin Hydrochlorid
<b>Methode</b>	DP – stripping SE
<b>Messlösung</b>	10 ml of der Phosphorsäure werden mit NaOH (7,4 g in 10 ml Wasser) neutralisiert. Es werden dann 7 ml Wasser, 3 ml der HCl / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Lösung und einige mg Hydrazinhydrochlorid zugegeben und für einige Min. zum Sieden erhitzt. 20 ml der abgekühlten Lösung werden dann mit der Methode DP – stripping SE und folgenden Parametern gemessen.

### Parameters

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-150	Inert gas [s]	300-600
Final E <sub>fin</sub> [mV]	500	Number of scans [1]	3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	20	Cleaning potential [mV]	1600
		Cleaning time [s]	60
		Accumulation potential [mV]	-350
		Accumulation time [s]	20-240
		Rest [s]	15
		Pulse height [mV]	50
		Pulse width [ms]	80

- Der Peak von Arsen erscheint bei 130 mV.
- Die Auswertung erfolgt durch Standard Addition.
- Die beschriebene Methode eignet sich für kleine Konzentrationen im ppb Bereich.

### 13. Bestimmung von Beryllium

#### 13.1. Bestimmung von Beryllium I

- Prinzip** Beryllium wird als EDTA Komplex durch adsorptive Stripping Voltammetrie bestimmt.
- Chemikalien** Wässrige Lösung von EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid)  $10^{-5}$  M  
 Beryllon II:  
 wässrige Lösung des Natrium Salzes von [2-(8-hydroxy-3,6-disulfonaphtyl-1-azo)-1,8-dihydroxynaphtalin-3,6-disulfonsäure] -  $3 \cdot 10^{-4}$  M  
 0.1 M Boratpuffer pH 7.0
- Methode** DP stripping - HMDE
- Messlösung**
- 10 ml der Probe wird mit 0.25 ml der EDTA-Lösung versetzt
  - 0.25 ml Beryllon II und 10 ml Boratpuffer werden zugegeben und mit dest. Wasser auf 25 ml aufgefüllt.
  - 10-20 ml dieser Lösung für ca. 15 min im Probengefäß ruhen lassen.
  - Die Bestimmung erfolgt mit der Methode „DP stripping - HMDE“ mit folgenden Parametern:

#### Parameters

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial $E_{in}$ [mV]	-400	Inert gas [s]	600-900
Final $E_{fin}$ [mV]	-900	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	20	Accumulation potential [mV]	-400
		Accumulation time [s]	0-180
		Rest [s]	15
		Pulse height [mV]	-50
		Pulse width [ms]	80

- Der Peak von Beryllium erscheint bei -600 mV.
- Die Auswertung erfolgt durch Standardaddition, oder mittels einer Kalibrierkurve.

**Anmerkung:**

Vor und nach jeder Messung sollte die Messzelle mit Chromschwefelsäure oder vergleichbaren Oxidationsmitteln gespült werden, da Beryllium sehr stark von der Glaswand adsorbiert wird. Eine Blindwertmessung ist zu empfehlen.

### 13.2. Bestimmung von Beryllium II

<b>Prinzip</b>	Beryllium wird als Thorinkomplex durch adsorptive Stripping Voltammetrie bestimmt.
<b>Chemikalien</b>	Thorin (Dinatriumsalz von o-[3,6-disulfo-2-hydroxy-1-naphtyl-azo]benzenearsonsäure) $10^{-5}$ M, 0.5 M Ammoniumpuffer pH 9.1
<b>Methode</b>	DP stripping - HMDE
<b>Messlösung</b>	10 ml der Probe werden mit 0.1 ml der Thorinlösung und 2.5 ml Ammoniumpuffer versetzt. Mit dest. Wasser wird auf 25 ml aufgefüllt, und davon 10 – 20 ml in die Messzelle überführt. Die Bestimmung erfolgt mit der Methode „DP stripping - HMDE“ mit folgenden Parametern:

#### Parameters

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial $E_{in}$ [mV]	-480	Inert gas [s]	300-900
Final $E_{fin}$ [mV]	-900	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [ $mV \cdot s^{-1}$ ]	20	Accumulation potential [mV]	-480
		Accumulation time [s]	0-180
		Rest [s]	15
		Pulse height [mV]	-50
		Pulse width [ms]	80

- Der Peak von Beryllium erscheint bei -650 mV.
- Die Auswertung erfolgt durch Standardaddition, oder mittels einer Kalibrierkurve.

**Anmerkung:**

Vor und nach jeder Messung sollte die Messzelle mit Chromschwefelsäure oder vergleichbaren Oxidationsmitteln gereinigt werden, da Beryllium sehr stark von der Glaswand adsorbiert wird. Eine Blindwertmessung ist zu empfehlen.

## 14. Bestimmung von Aluminium

**Prinzip** Aluminium wird als Alizarinkomplex durch adsorptive Stripping Voltammetrie bestimmt.

**Chemikalien** Alizarinrot S (1,2 - dihydroxyanthrachinon - 3 - sulfonsäure)  $10^{-3}$  M  
 Pufferlösung (N,N-bis (2-hydroxyethyl)-2-aminoethanesulfonsäure), 0.04 M  
 pH = 7.1;  
 NaOH Lösung 0.04 M;  
 Calcium EDTA Lösung 0,001 M (0.328 g  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  und 0.7421 g Natriuzm EDTA in 100 ml dest Wasser).  
 Al Standardlösung: 1 mg/1 ml.

**Methode** DP stripping - HMDE

**Messlösung** Zu 10 ml Probe gibt man 100  $\mu\text{l}$  Ca EDTA Lösung, 200  $\mu\text{l}$  Pufferlösung und 200  $\mu\text{l}$  der Alizarinrot Lösung. Die Messung erfolgt mit der Methode "DP stripping – HMDE" und folgenden Parametern:

### Parameters

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial $E_{in}$ [mV]	-800	Inert gas [s]	600-900
Final $E_{fin}$ [mV]	-1300	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	20	Accumulation potential [mV]	-800
		Accumulation time [s]	10-60
		Rest [s]	10-15
		Pulse height [mV]	50
		Pulse width [ms]	80

- Das Peak Potential liegt bei - 1.10 V
- Die Auswertung erfolgt durch Standardaddition, oder mittels einer Kalibrierkurve.

Da sich der Al-Alizarinrot Komplex langsam bildet, sollte bei der Standardaddition der Al Komplex addiert werden (Alizarinrot zur Standardlösung zugeben).

Bei höheren Konzentrationen (mg/l) kann auf den Anreicherungsschritt verzichtet werden.

Die Zugabe von Ca EDTA verhindert Störungen der Messung durch Zink. Anstelle des o.g.Puffers kann auch Phosphatpuffer mit pH 7,1 verwendet werden.

## 15. Bestimmung von Eisen(III) und Gesamteisen

<b>Prinzip</b>	Fe(III) wird selektiv als Komplex mit Solochrom Violett durch adsorptives Stripping bestimmt. Für Gesamteisen wird diesselbe Technik angewendet, aber mit Katechol als Komplexbildner.
<b>Chemikalien</b>	0.1 M Acetatpuffer (pH 5.1) mit $1 \cdot 10^{-4}$ M Solochrom Violett RS; 0.1 M 1,4-Piperazinediethanesulfonsäure Puffer (pH 6.8) mit $1 \cdot 10^{-4}$ M catechol.
<b>Methode</b>	DP stripping - HMDE
<b>Messlösung</b>	10 -20 ml des Acetatpuffers mit Solochrom Violett RS werden in die Messzelle überführt. Die Messung erfolgt mit der Methode „DP stripping - HMDE“ und folgenden Parametern:

### Parameters

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial $E_{in}$ [mV]	0	Inert gas [s]	600-900
Final $E_{fin}$ [mV]	-1000	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	20	Accumulation potential [mV]	-450
		Accumulation time [s]	0-30
		Rest [s]	15
		Pulse height [mV]	-50
		Pulse width [ms]	80

- Die so erhaltene Kurve ist die Blindwertmessung. Die Lösung wird weitere 3 Min mit Stickstoff gespült. Danach wird ein kleines Volumen (max. 1 ml) der Probelösung zuaddiert, und mit den o.g. Parametern gemessen.
- Der Peak von Eisen erscheint bei -50 mV
- Die Auswertung erfolgt durch Standardaddition.

Zur Bestimmung von Gesamteisen wird im Prinzip dieselbe Methode verwendet. Anstelle von Solochrom Violett kommt die Pufferlösung mit Katechol zum Einsatz. Das Anreicherungspotential wird zu – 100 mV geändert. Es ist in diesem Fall nicht notwendig, die Pufferlösung vor der Probenzugabe mit Stickstoff zu spülen.

## 16. Bestimmung von Quecksilber

### 16.1. Bestimmung von Quecksilber in Wässern (Gold Elektrode)

<b>Prinzip</b>	Hg wird durch anodische Stripping Voltammetrie an einer Gold Elektrode bestimmt.
<b>Chemikalien</b>	HClO <sub>4</sub> 1 M und 0.1 M, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30 %
<b>Methode</b>	DP stripping - HMDE
<b>Konditionierung der Elektrode</b>	Falls die Oberfläche der Elektrode Unebenheiten aufweist, muss Sie zunächst poliert werden, bis die Oberfläche spiegelglatt ist. Dazu kann das Polierset aus „Polishing-pad“ und Aluminiumoxidsuspension verwendet werden. Die Elektrode wird anschließend elektronisch konditioniert. Dazu gibt man 10 – 20 ml 0,1 M HClO <sub>4</sub> in die Messzelle und führt eine CV-„Messung“ (CV Solid Electrode) mit folgenden Parametern durch:

#### Parameters

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-200	Inert gas [s]	0
Final E <sub>fin</sub> [mV]	1600	Number of scans [1]	20
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	10000	Pause T <sub>in</sub> [s]	0
		Pause T <sub>fin</sub> [s]	0

Die erhaltenen Kurven werden verworfen. Die Elektrode ist jetzt einsatzbereit. Wenn sie für längere Zeit nicht benutzt wird, sollte Sie so aufbewahrt werden, dass die Gold Oberfläche vor Verschmutzung und Beschädigungen geschützt ist.

<b>Vorbereitung der Proben</b>	Die frische Wasserprobe wird filtriert (0,45µm Filter) und dann auf einen pH von 2 angesäuert. Bei organisch belasteten Proben sollte ein UV Aufschluss durchgeführt werden. Dazu werden 10ml Probe mit 50µl 30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> versetzt. Anschließend wird in einem Quarzglasgefäß für ca. 2 Stunden mit 400 -500 W UV Licht bestrahlt (Hg Lampe 256 nm). Die Temperatur sollte dabei 70°C nicht übersteigen.
<b>Methode</b>	DP stripping - Solid electrode
<b>Messlösung</b>	20 ml Lösung werden in die Messzelle überführt und 2 ml 1 M HClO <sub>4</sub> zugegeben. Die Messung erfolgt mit der Methode DP stripping - Solid electrode und folgenden Parametern:

**Parameters**

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	200	Inert gas [s]	0
Final E <sub>fin</sub> [mV]	900	Number of scans [1]	2-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	20	Cleaning potential [mV]	1600
		Cleaning time [s]	150
		Accumulation potential [mV]	-200
		Accumulation time [s]	30-600
		Rest [s]	30
		Pulse height [mV]	50
		Pulse width [ms]	80

Bei dieser Messung ist es nicht nötig, die Lösung mit Stickstoff zu spülen

Der Peak von Quecksilber erscheint bei +700 mV

Die Nachweisgrenze mit dieser Methode liegt bei 0.03 µg/l

**Anmerkungen:**

Gold bildet mit Quecksilber verschiedene Amalgame mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Unter den gewählten Bedingungen wird aber nur eine Form ausgebildet, die nur einen Peak erzeugt.

Durch die UV Bestrahlung wird auch Organo-Quecksilber mineralisiert und damit in der Bestimmung erfasst.

Die Bestimmung kann durch einen Überschuss an Kupfer und Chlorid gestört werden. Unter den gegebenen Bedingungen ist der Peak von Kupfer ausreichen von dem des Quecksilbers getrennt. Störungen durch Chlorid können ggf. dadurch eliminiert werden, dass nach der Accumulationszeit (im Intervall „rest“) die Messzelle mit der Probe durch eine solche mit reiner 0.1 M HClO<sub>4</sub> Lösung ersetzt wird. Die anodische Auflösung von Hg kann dann ungestört ablaufen.

## 16.2. Bestimmung von Quecksilber in Wässern (Glassy Carbon Elektrode)

**Prinzip** Quecksilber wird durch anodisches Stripping an der Glassy Carbon Elektrode bestimmt.

**Chemikalien** **0.1M KCNS**

**Grundelektrolyt:**

9.7 g KCNS werden in 200 ml Wasser gelöst  
2 ml konz. HCl zugeben und auf 1000 ml auffüllen.

**Konditionierung der Elektrode** Falls die Oberfläche der Elektrode Unebenheiten aufweist, muss Sie zunächst poliert werden, bis die Oberfläche spiegelglatt ist. Dazu kann das Polierset aus „Polishing-pad“ und Aluminiumoxidsuspension verwendet werden. Die Elektrode wird anschließend elektronisch konditioniert. Dazu wird eine 0,1 M Lösung von KSCN ins Messgefäß gefüllt, und die Elektrode ca. 2 Min. bei +40 mV polarisiert.

**Methode** DP stripping – SE

**Messlösung** 10 ml der wässrigen Probe werden mit 10 ml Grundelektrolyt gemischt. Die Bestimmung erfolgt mit der Methode “DP stripping – SE” mit folgenden Parametern:

**Parameters**

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial $E_{in}$ [mV]	-1000	Inert gas [s]	300-900
Final $E_{fin}$ [mV]	300	Number of scans [1]	3
Scan rate [ $mV \cdot s^{-1}$ ]	20	Cleaning potential [mV]	-1000
		Cleaning time [s]	0
		Accumulation potential [mV]	-1000
		Accumulation time [s]	30-600
		Rest [s]	15
		Pulse height [mV]	50
		Pulse width [ms]	80

- Der Peak von Quecksilber erscheint bei +0.03 V.
- Die Auswertung erfolgt durch Standardaddition, oder mittels einer Kalibrierkurve.

## 17. Bestimmung von Silber in Wässern

**Prinzip** Anodisches Stripping an der Glassy Carbon Elektrode

**Chemikalien** 0,2 M KNO<sub>3</sub>  
 HNO<sub>3</sub> konz.  
 0.1 M EDTA  
 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 %  
 Silber Standardlösung 10 mg/l

**Vorbereitung der Carbon Elektrode** Vor der Messung wird die Elektrodenoberfläche mit Hilfe des Polishing Kits ca. 1 Minute poliert, mit einem weichen Tuch abgewischt und mit dest. Wasser abgespült. Die frisch polierte Elektrode wird anschliessend in 0,1M KNO<sub>3</sub> konditioniert. Wählen Sie dazu die Methode CV-solid.el. mit den folgenden Parametern:

### Parameters

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-1000	Inert gas [s]	0
Final E <sub>fin</sub> [mV]	100	Number of scans [1]	10
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	500		

**Proben vorbereitung** Alle Proben werden generell mit HNO<sub>3</sub> auf einen pH-Wert von 2 eingestellt.

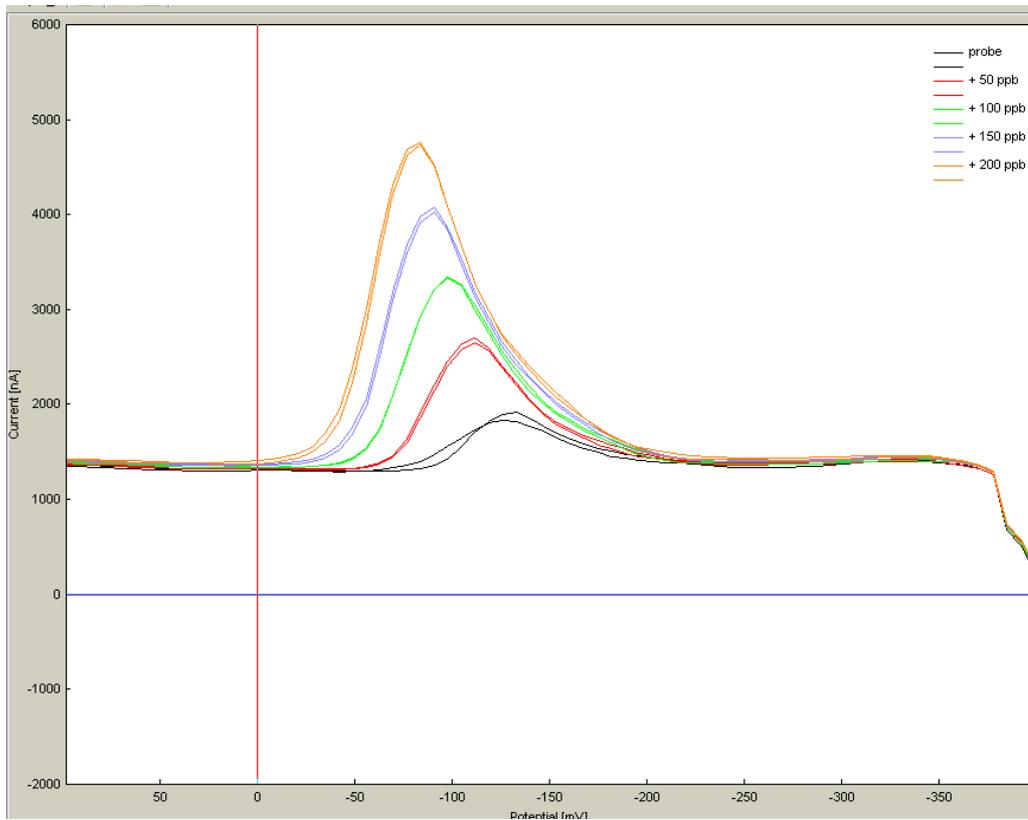
Proben die leicht mit organischen Beimengungen kontaminiert sind, werden mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt (50µl 30% auf 10 ml Probe), und für 2 Stunden in einem Quarzglasgefäß mit UV Licht bestrahlt (ca. 400-500 W)

**Methode** DP stripping – SE

**Messlösung** 5 ml der angesäuerten Probe werden 10 ml 0,2 M KNO<sub>3</sub> und 100 µl EDTA versetzt. (Wenn außer Ag keine weiteren Metallionen in der Probe vorliegen, kann auf die EDTA Lösung auch verzichtet werden.) Die Bestimmung erfolgt mit der Methode DP stripping – solid.el. und den folgenden Parametern:

### Parameters

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-400	Inert gas [s]	300-300
Final E <sub>fin</sub> [mV]	100	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	20	Cleaning potential [mV]	100
		Cleaning time [s]	60
		Accumulation potential [mV]	-800
		Accumulation time [s]	50-200
		Rest [s]	15
		Pulse height [mV]	50
		Pulse width [ms]	80



- Der Peak von Silber erscheint im Bereich von  $-50$  bis  $-150$  mV. Das Peakmaximum wandert mit steigender Konzentration zu etwas höherem Potential. Bei der Auswertung sollte man eine möglichst waagrechte Basislinie verwenden (in obigem Beispiel vom  $50$  bis  $-250$  mV).
- Die Auswertung erfolgt durch Standardaddition, oder mittels einer Kalibrierkurve.

**Hinweis:** Die oben angegebenen Parameter beziehen sich auf die Messung mit einer Quecksilber-Sulfat Referenzelektrode. Wenn statt dieser eine Ag/AgCl Referenzelektrode verwendet wird, muss sie durch eine Salzbrücke ( $\text{KNO}_3$ ) von der Messlösung getrennt werden, da sonst AgCl im Diaphragma ausfallen würde. Die angegebenen Potentiale müssen in diesem Fall durchgehen um  $400$  mV erhöht werden.

Nach jeder Messung sollte das Messgefäß und alle mit der Messlösung in Berührung stehenden Teile sorgfältig mit halbkonzentrierter  $\text{HNO}_3$  gespült werden, um eventuelle Niederschläge von metallischem Silber wieder aufzulösen. Anschließend gut mit dest. Wasser abspülen.

## E. Tribologische Untersuchungen

### 18. Bestimmung von Cu, Cd, Pb, Zn und Fe in Schmierölen

**Prinzip** Die Bestimmung von Metallabrieb in Schmierölen wird in einem 2-Stufen Prozess vorgenommen:

- Extraktion der Metalle aus dem Öl in eine wässrige Phase
- polarographische Bestimmung von:
  - a) Cu, Cd, Pb and Zn
  - b) Fe

**Chemikalien** Ethanol p.a.  
 HCl 37%, p. a. (suprapur für Konzentrationen <10ppm)  
 Trichloroethylen oder Chloroform, p. a.  
 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%

Standard Lösungen von Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> 1 mg/ml.

**Method** DC Polarographie

**Procedure** Vor der Messung die Oberfläche der Elektroden polieren. Die Elektrode wird dann mit 0.1M Amoniak-Puffer-Lösung und DC Polarographie mit folgenden Parametern polarisiert:

#### **Parameters**

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-600	Inert gas [s]	600-900
Final E <sub>in</sub> [mV]	400	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	500		

### **Extraktion**

Falls das Öl größere Anteile von Additiven enthält, sollte es zunächst mit einer gleichen Menge Ethanol ausgeschüttelt werden. 1 ml Öl wird dann mit 3 ml Chloroform (oder Trichloroethylen) in ein Extraktionsgefäß gegeben und für 5 min. gerührt. Dann werden unter ständigem Rühren innerhalb von 5 min. 4 ml HCl konz. hinzugefügt, und anschließend 21 ml dest. Wasser.

Ein Teil der wässrigen Phase wird abgetrennt, mit 2 Tropfen 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt und für ca 2 min bis zum Sieden erhitzt. Danach wird die Lösung auf ein bekanntes Volumen aufgefüllt und in die Messzelle überführt

### 18.1. Bestimmung von Cu, Pb, Cd and Zn

**Methode** DP stripping - HMDE

**Messlösung** 5 - 10 ml des Extraktes werden in der Messzelle auf 20 ml aufgefüllt und mit der Methode „DP stripping - HMDE“ und folgenden Parametern gemessen:

**Parameters**

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-1100	Inert gas [s]	600-900
Final E <sub>fin</sub> [mV]	100	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	20	Accumulation potential [mV]	-1100
		Accumulation time [s]	0-180
		Rest [s]	15
		Pulse height [mV]	50
		Pulse width [ms]	80

Die richtige Accumulationszeit muss ggf an die aktuelle Konzentration angepasst werden. Falls der Zn Peak sehr viel größer ausfällt, als die der anderen Metalle, sollte die Messung zuerst mit den o.g. Parametern für Zn, und dann mit einem Accumulationspotential von -800 mV für die anderen Metalle durchgeführt werden.

Die Auswertung erfolgt durch Standardaddition, oder mittels einer Kalibrierkurve.

## 18.2. Bestimmung von Fe

**Chemikalien** 3 M KOH, p. a. in H<sub>2</sub>O  
 0,2 M Triethanolamin, p. a. in H<sub>2</sub>O  
 Standardlösung von Fe (III) 1 mg/L

**Methode** DP stripping - HMDE

**Messlösung** 6 ml Extrakt werden mit 6 ml 3 M KOH und 8 ml der 0.2 M Triethanolaminlösung in die Messzelle überführt und mit der Methode DP stripping – HMDE“ und folgenden Parametern gemessen:

### Parameters

POTENTIAL		METHOD PARAMETERS	
Initial E <sub>in</sub> [mV]	-800	Inert gas [s]	600-900
Final E <sub>in</sub> [mV]	-1250	Number of scans [1]	1-3
Scan rate [mV.s <sup>-1</sup> ]	20	Accumulation potential [mV]	-800
		Accumulation time [s]	0
		Rest [s]	0
		Pulse height [mV]	-50
		Pulse width [ms]	80

Die Auswertung erfolgt durch Standardaddition, oder mittels einer Kalibrierkurve.

---

## **Anhang A:**

### **A1: Standard Lösungen**

Zur Auswertung polarographischer Messungen werden Standardlösungen der zu untersuchenden Metalle (Substanzen) benötigt. Zur Herstellung dieser Lösungen wird eine genau abgewogene Menge des Metalls bzw. eines Metallsalzes in verdünnter Säure (meist  $\text{HNO}_3$ ) gelöst. Gängige Konzentrationen sind z.B. 1 g/L und 10 mg/L

Mengenangaben zur Herstellung von Standardlösungen mit einer Konzentration von 1 g/L sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Alternativ können solche Lösungen auch käuflich erworben werden.

<b>Metall / Ion</b>	<b>Verbindung</b>	<b>Gewicht g</b>	<b>Lösungsmittel</b>
Aluminium	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.8948	0.1 M HCl
Arsen	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.4165	0.1 M HCl
Cadmium	$\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$	0.2282	“
Kobalt	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.4938	“
Chrom	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0.2829	
Kupfer	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.3929	0.1 M $\text{HNO}_3$
Eisen	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	0.7234	0.1 M HCl
	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0.4978	“
Blei	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	0.1831	0.1 M $\text{HNO}_3$
	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0.1599	“
Mangan	$\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	0.3602	0.1 M HCl
Quecksilber	$\text{HgCl}_2$	0.1354	0.5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$
Molybden	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	0.2522	0.1 M HCl
	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	0.1840	“
Nickel	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.4784	”
Selen	$\text{SeO}_2$	0.1405	0.1 M $\text{HNO}_3$
Silber	$\text{AgNO}_3$	0.1575	0.1 M $\text{HNO}_3$
Zinn	$\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	0.1901	1 M HCl
Uran	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0.2110	0.1 M $\text{HNO}_3$
Zink	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0.4399	0.1 M HCl
Chlorid	NaCl	0.1648	
	KCl	0.2103	
Bromid	NaBr	0.1288	
Nitrit	$\text{NaNO}_2$	0.1500	
Sulfid	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.7490	0.2 M NaOH
Sulfit	$\text{Na}_2\text{SO}_3$	0.1574	
Thiosulfat	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.2213	
Cyanid	KCN	0.2503	0.01 M KOH
Antimon	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	0.1197	conc. HCl
Vanadium	$\text{NH}_4\text{VO}_3$	0.2296	0.1 M HCl
Ammonium	$\text{NH}_4\text{Cl}$	0.2965	
Beryllium	$\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	2.0757	0.1 M HCl
Thallium	$\text{TlNO}_3$	0.1303	0.1 M $\text{HNO}_3$
Phosphat	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	0.14329	
Iod	$\text{KIO}_3$	0.1686	

---

## **Zusatz B: Kontaktinformationen**

### **B1: Kontaktinformationen**

Falls Sie noch Fragen haben oder Sie Hilfe bei Methoden benötigen, stehen wir Ihnen gerne zur Verfügung.

**NORDANTEC GmbH**  
Norddeutsche Analytik und Messtechnik  
Friedhofstr. 26  
27576 Bremerhaven

[www.nordantec.de](http://www.nordantec.de)  
[info@nordantec.de](mailto:info@nordantec.de)

Tel. +49 (0) 471 / 89 09 – 0  
FAX +49 (0) 471 / 89 09 – 90

**Dr. Markus Klink**  
*Applikationschemiker*

[klink@nordantec.de](mailto:klink@nordantec.de)

Tel. +49 (0) 471 / 89 09 – 40