

# Inhaltsverzeichnis

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

## VIII Inhaltsverzeichnis

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

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

## **X      Inhaltsverzeichnis**

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

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