

Bestimmung von Quecksilber an der rotierenden Goldelektrode mittels anodischer Stripping-Voltammetrie

Von Interesse für:

Allgemein analytische Laboratorien; Wasseranalytik; Lebensmittelanalytik; Spurenanalytik
B 1, 2, 7, 9

Zusammenfassung

Das Application Bulletin beschreibt die Bestimmung von Quecksilber mittels anodischer Stripping Voltammetrie (ASV) an der rotierenden Goldelektrode. Bei einer Anreicherungszeit von 90 s ist die Kalibrierkurve von 0.4 µg/L bis 15 µg/L linear, die Bestimmungsgrenze liegt bei 0.4 µg/L.

Die Methode wurde vor allem für die Untersuchung von Wasserproben ausgearbeitet. Nach entsprechendem Aufschluss ist die Quecksilberbestimmung auch in Proben mit hohem Anteil an organischen Substanzen möglich (Abwässer, Lebens- und Genussmittel, biologische Flüssigkeiten, Pharmazeutika).

Geräte und Zubehör

- 797 VA Computrace
oder
746 VA Trace Analyzer + 747 VA Stand
- Elektroden und Messgefäß:
Für diese Applikation muss die Messzelle vollständig platinfrei sein. Das heisst, dass weder ein Messgefäß noch Elektroden eingesetzt werden dürfen, die schon einmal zusammen mit einer Arbeits- oder Hilfelektrode aus Platin verwendet wurden. Aus diesem Grund wird dringend empfohlen, Elektroden und Messgefäß ausschliesslich für die Quecksilberbestimmung zu verwenden.

WE	Antriebsachse	6.1204.210
	Au-Elektroden-Tip	6.1204.140
AE	Elektrodenhalter	6.1241.020
	Glassy-Carbon-Stift	6.1247.000
RE	Ag/AgCl-Bezugssystem c(KCl) = 3 mol/L	6.0728.020
	Elektrolytgefäß c(NaCl) = 3 mol/L	6.1245.010
Stopfen		6.2709.040
Messgefäß		6.1415.150

- 705 UV Digester

Probenvorbereitung

Voltammetrische Bestimmungen sind empfindlich gegenüber Störungen durch organische Substanzen. Proben, die organische Bestandteile enthalten, müssen daher vorab aufgeschlossen werden.

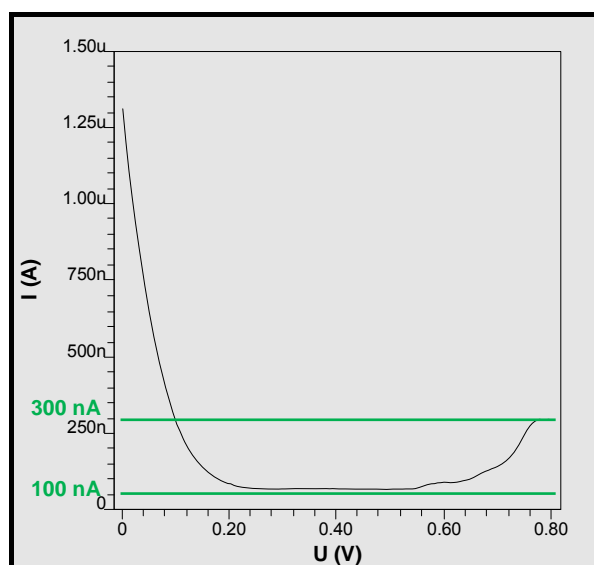
- Grund-, Trink-, Meer- und Mineralwässer können in der Regel direkt analysiert werden.
- Leicht bis mässig durch organische Stoffe verunreinigte Wässer werden mit dem 705 UV Digester aufgeschlossen:
10 mL angesäuerte Wasserprobe (pH = 2) werden mit 10 µL w(HNO₃) = 65% sowie 50 µL w(H₂O₂) = 30% versetzt und 60 min bei 90 °C bestrahlt.
- Proben mit organischer Matrix (Lebensmittel, Pharmazeutika usw.) müssen nass aufgeschlossen werden:
 - Hochdruckveraschung
 - Mikrowellenaufschluss
 Bei beiden Verfahren wird die Probe in einem geschlossenen Gefäss mit Hilfe einer Mischung konzentrierter Mineralsäuren oxidiert.
 - Ein offener Nassaufschluss ist aufgrund der Flüchtigkeit einiger Quecksilberverbindungen nicht empfehlenswert.

Konditionieren der Goldelektrode

Um reproduzierbare Kurvenverläufe zu erhalten, muss die Goldelektrode elektrochemisch konditioniert werden. Dies sollte täglich vor Beginn der Messungen durchgeführt werden, aber auch dann, wenn sich der Grundstrom von Messung zu Messung stark verändert.

Der Grundstrom sollte generell möglichst gering sein. Bei einer gut funktionierenden Goldelektrode liegt er im Minimum etwa zwischen 100 nA und 300 nA.

Beispiel für den Grundstrom in Konditionierlösung einer gut konditionierten Elektrode



Reagenzien

- Perchlorsäure, suprapur, $w(\text{HClO}_4) = 70\%$
- Reinstwasser Typ 1
(spez. Widerstand > 18.2 M Ω ·cm, TOC < 10 ppb)

Konditionieren

Konditionierlösung

20 mL Reinstwasser
+ 0.2 mL HClO₄

Voltammetrische Parameter zum Konditionieren

Working electrode	RDE
Stirrer speed (rpm)	2000
Mode	DP
Purge time	30 s
Pretreatment	
Hydrodynamic measurement	nein

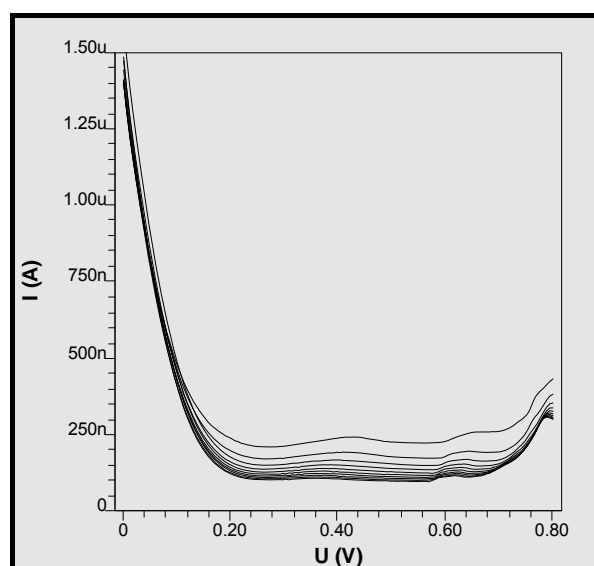
Cleaning potential	0 V
Cleaning time	10 s
Deposition potential	+1.5 V
Deposition time	30 s
Sweep	
Equilibration time	5 s
Start potential	0 V
End potential	+0.8 V
Voltage step	0.006 V
Voltage step time	0.1 s
Sweep rate	0.06 V/s
Pulse amplitude	0.05 V
Pulse time	0.04 s
Cell off after measurement	ja
Determination	
No. of additions	0
No. of replications	10

Potentiostat

Highest current range	10 mA
Lowest current range	1 μ A

Beispiel

Veränderung des Grundstroms einer Goldelektrode innerhalb der ersten 10 Replikationen des Konditionierens.



Bemerkungen

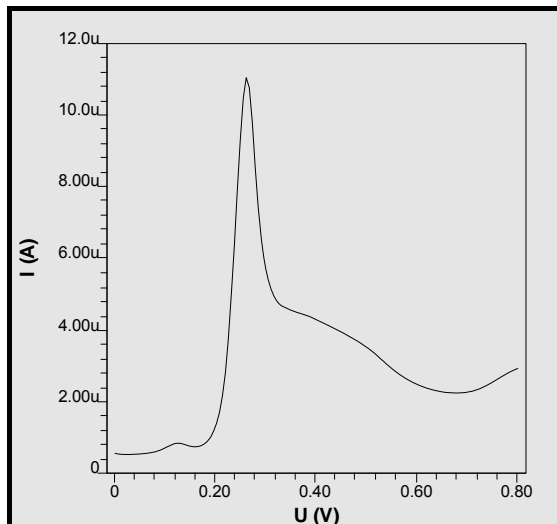
- Als Elektrolyt im Elektrolytgefäss (6.1245.010) der Referenzelektrode muss $c(\text{NaCl}) = 3 \text{ mol/L}$ verwendet werden. Bei Verwendung von $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$ bildet sich schwerlösliches Kaliumperchlorat, welches dann das Diaphragma der Referenzelektrode verstopfen kann.
- Die Konditionierung mit den oben angegebenen Parametern darf ausschliesslich in dem beschriebenen Elektrolyten durchgeführt werden. In Elektrolyten, die Chlorid enthalten, kann die Goldelektrode irreversibel beschädigt werden.
- Das Konditionieren der Elektrode muss so oft wiederholt werden, bis sich die Grundlinie nicht mehr nennenswert verändert. Erfahrungsgemäss sollte der Grundstrom danach bei $+0.6 \text{ V}$ unter 400 nA liegen. Wird die Elektrode regelmässig verwendet, ist es in der Regel ausreichend, etwa eine Stunde lang direkt vor Arbeitsbeginn zu konditionieren.
- Muss das Konditionieren der Elektrode mehrfach wiederholt werden, empfiehlt es sich, die Konditionierlösung vor allem am Anfang häufiger auszutauschen.
- Die Erhöhung im Grundstrom bei ca. $+0.35 \text{ V}$ wird im Laufe des Konditionierens kleiner und kann bei intensiv genutzten Elektroden ganz verschwinden.
- Zu Reinigungszwecken kann die Goldelektrode auch in $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$ konditioniert werden. Dazu sind folgende Parameter zu verwenden:

Voltammetrische Parameter zum Reinigen in $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$

Working electrode	RDE
Stirrer speed (rpm)	2000
Mode	DP
Purge time	30 s
Pretreatment	
Hydrodynamic measurement	nein
Cleaning potential	-1.5 V
Cleaning time	30 s
Deposition potential	$+0.7 \text{ V}$
Deposition time	30 s
Sweep	
Equilibration time	5 s
Start potential	0 V
End potential	$+0.8 \text{ V}$
Voltage step	0.006 V
Voltage step time	0.1 s
Sweep rate	0.06 V/s
Pulse amplitude	0.05 V
Pulse time	0.04 s

Cell off after measurement	ja
Determination	
No. of additions	0
No. of replications	10

Beispiel für den Grundstrom in Natronlauge



Nach dem Reinigen in NaOH muss die Elektrode in jedem Fall wie oben beschrieben gründlich in Konditionierlösung konditioniert werden.

- Wird die Goldelektrode länger als einen Tag nicht verwendet, empfiehlt es sich, sie gründlich mit Reinstwasser abzuspülen und trocken zu lagern.
- Lässt sich die Goldelektrode durch Reinigen in NaOH und Konditionieren in Konditionierlösung nicht mehr regenerieren, kann sie mit Aluminiumoxid (Metrohm Bestell-Nr. 6.2802.000) poliert werden. Danach muss die Elektrode wieder gründlich wie oben beschrieben konditioniert werden (Zeitaufwand ca. 0.5 bis 1 Tag). Die Leistungsfähigkeit (Grundstrom, Nachweisgrenze) einer neuen Elektrode ist nach dem Polieren allerdings nicht mehr zu erreichen.

Methoden 1: Bestimmung von Quecksilber in Proben mit niedriger Chloridkonzentration

Theorie

Quecksilber wird mittels anodischer Stripping Voltammetrie (ASV) an der rotierenden Goldelektrode bestimmt. Dabei werden Quecksilberionen durch Reduktion zum Hg^0 an der Goldelektrode angereichert. Im Strippingschritt wird das angereicherte Hg^0 wieder zum Quecksilberion oxidiert.

Diese Methode ist nur für Proben mit geringer Chloridkonzentration ($c(\text{Cl}^-) < 0.01 \text{ mol/L}$) geeignet. Bei Proben mit höherer Chloridkonzentration oder bei Anwesenheit anderer Halogenide oder Pseudohalogenide muss der positive Potentialbereich der Methode eingeschränkt werden, da ansonsten die Goldelektrode irreversibel durch Oxidation geschädigt wird.

Reagenzien

- Schwefelsäure, suprapur, $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$, CAS 7664-93-9
- Ethylendiamintetraessigsäure Dinatriumsalz Dihydrat, puriss. p.a., $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CAS 6381-92-6
- Natriumchlorid, suprapur, NaCl , CAS 7647-14-5
- Hg-Standard-Stammlösung, $\beta(\text{Hg}^{2+}) = 1 \text{ g/L}$ (Im Handel erhältlich.)
- Salpetersäure, suprapur, $w(\text{HNO}_3) = 65\%$
- Reinstwasser Typ 1
(spez. Widerstand $> 18.2 \text{ M}\Omega\text{-cm}$, TOC $< 10 \text{ ppb}$)

Gebrauchsfertige Lösungen:

Grundelektrolyt	$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/L}$ $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.02 \text{ mol/L}$ $c(\text{NaCl}) = 0.05 \text{ mol/L}$
	<i>0.372 g Na_2EDTA und 0.146 g NaCl werden in ca. 40 mL Reinstwasser und 5.56 mL H_2SO_4 gelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Reinstwasser auf 50 mL aufgefüllt.</i>
Hg-Standardlösung	$\beta(\text{Hg}^{2+}) = 1 \text{ mg/L}$
	<i>0.1 mL Hg-Standard (1 g/L) und 0.1 mL HNO_3 (65%) werden mit Reinstwasser auf 100 mL aufgefüllt.</i>

Bestimmung

Messlösung

10 mL Probe
+ 1 mL Grundelektrolyt

Voltammetrische Parameter

Working electrode	RDE
Stirrer speed (rpm)	2000
Mode	DP
Purge time	30 s
Pretreatment	
Hydrodynamic measurement	nein
Cleaning potential	+0.9 V
Cleaning time	10 s
Deposition potential	+0.37 V
Deposition time	90 s
Sweep	
Equilibration time	5 s
Start potential	+0.4 V
End potential	+0.7 V
Voltage step	0.002 V
Voltage step time	0.1 s
Sweep rate	0.02 V/s
Pulse amplitude	0.05 V
Pulse time	0.04 s
Cell off after measurement	ja
Substances	
Peak position (Hg)	+0.6 V

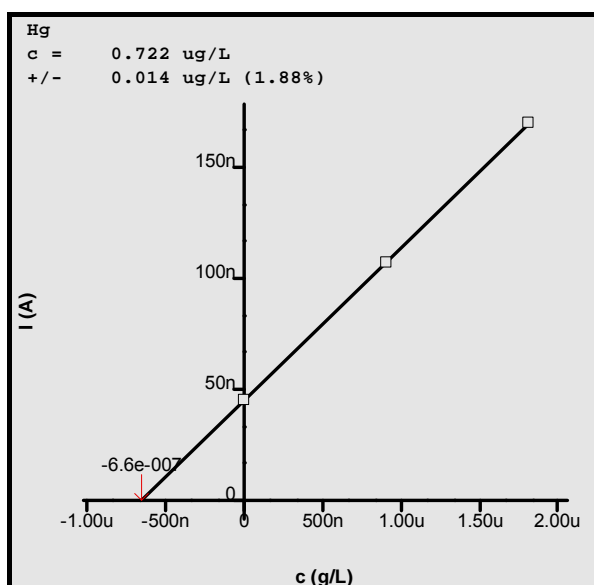
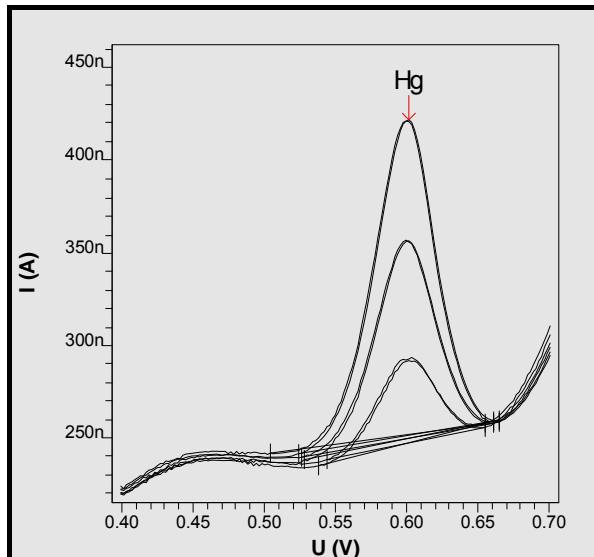
Potentiostat

Highest current range	10 mA
Lowest current range	1 μA

Die Konzentration in der Probe wird mittels Standardaddition bestimmt.

Beispiel

Bestimmung von Quecksilber in Leitungswasser (dotierte Probe)



Probenvolumen 10 mL
Anreicherungszeit 90 s
Ergebnis 0.7 µg/L Hg

Bemerkungen

- Um reproduzierbare Kurven zu erhalten, ist es wichtig, dass die Goldelektrode zunächst konditioniert wird. Siehe dazu «Konditionieren der Goldelektrode». Je nach Probenmatrix und auch bei Verwendung langer Anreicherungszeiten kann es nötig sein, diese Konditionierung in regelmäßigen Abständen zwischen den Bestimmungen zu wiederholen.
- Als Elektrolyt im Elektrolytgefäß (6.1245.010) der Referenzelektrode muss $c(\text{NaCl}) = 3 \text{ mol/L}$ verwendet werden. Bei Verwendung von $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$ bildet sich mit der zum Konditionieren verwendeten Perchlorsäure schwerlösliches Kaliumperchlorat, welches dann das Diaphragma der Referenzelektrode verstopfen kann.
- Wird die Goldelektrode länger als einen Tag nicht verwendet, empfiehlt es sich, sie gründlich mit Reinstwasser abzuspülen und trocken zu lagern.
- Die Anwesenheit von Sauerstoff stört die Quecksilber Bestimmung nicht, da Sauerstoff erst bei einem Potential von -0.1 V reduziert wird. Aus diesem Grund muss die Messlösung nicht entlüftet werden.
- Der pH-Wert der Messlösung sollte $\text{pH} < 1$ sein. Bei $\text{pH} > 1$ steigt der Grundstrom an und überdeckt ab $\text{pH} 2$ den Hg-Peak vollständig.
- Bestimmungsgrenze und linearer Bereich unter der Voraussetzung, dass eine neue, gut konditionierte Goldelektrode und 10 mL Probe verwendet werden und keine Störungen durch die Probenmatrix auftreten:

	Anreicherungszeit		
	30 s	90 s	180 s
Bestimmungsgrenze	2 µg/L	0.4 µg/L	0.2 µg/L
Linearer Bereich bis	40 µg/L	15 µg/L	6 µg/L

- Der oben beschriebene Grundelektrolyt kann statt mit Schwefelsäure alternativ auch mit Perchlorsäure hergestellt werden. Alle anderen Parameter bleiben unverändert.

Grundelektrolyt HClO₄	$c(\text{HClO}_4) = 1 \text{ mol/L}$ $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.02 \text{ mol/L}$ $c(\text{NaCl}) = 0.05 \text{ mol/L}$
	0.372 g Na ₂ EDTA und 0.146 g NaCl werden in ca. 40 mL Reinstwasser und 4.2 mL HClO ₄ ^[1] gelöst und mit Reinstwasser auf 50 mL aufgefüllt.

^[1] Perchlorsäure, suprapur, $w(\text{HClO}_4) = 70\%$

- Treten bei der Bestimmung keine Störungen oder Matrixeffekte auf (z.B. in einer Standardlösung), liegt der Grundstrom am Beginn der Kurve (Potentialbereich +0.4 V bis +0.5 V) typischerweise im Bereich von 150 nA ... 400 nA (bei einer Anreicherungszeit von 60 s).
- Für die folgenden Ionen wurde der mögliche Störeinfluss auf den Peak von $\beta(\text{Hg}^{2+}) = 10 \mu\text{g/L}$ unter den oben angegebenen Messbedingungen untersucht. Wenn nichts anderes vermerkt ist, wurde bis zu einem Überschuss von 1000:1 getestet.

Störungen Metalle

Element	Bemerkung
Al^{3+}	Stört nicht.
Bi^{3+}	Stört nicht. Peaks bei +0.17 V und +0.29 V
Ca^{2+}	Stört nicht, getestet bis 10000:1.
Cd^{2+}	Stört nicht. Peak bei -0.2 V
Co^{+2}	Stört nicht.
Cr^{3+}	Stört nicht.
Cr^{6+}	Ab einem Verhältnis von ca. 100:1 Schulter am Hg-Peak. Peak bei +0.49 V
Cu^{2+}	Stört nicht. Peak bei +0.24 V
Fe^{3+}	Stört nicht. Peak bei +0.44 V
Mg^{2+}	Stört nicht. Ab ca. 100 mg/L macht sich eine Erhöhung des Grundstrom im Bereich +0.4 V bis +0.5 V bemerkbar.
Mn^{2+}	Stört nicht.
Ni^{2+}	Stört nicht.
Pb^{2+}	Stört nicht. Peak bei -0.1 V
Sb^{3+}	Bis zu einem Verhältnis von ca. 100:1 ist der störende Peak bei +0.56 V zu vernachlässigen. Peaks bei +0.12 V (Hauptsignal), +0.4 V und +0.56 V.
Sb^{5+}	Stört nicht. Peak bei +0.12 V
Se^{4+}	Stört nicht, aber der Hg-Peak verschiebt sich leicht zu negativeren Potentialen und der Grundstrom steigt an.
Se^{6+}	Stört nicht.
$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$	Stört nicht. Peak bei -0.16 V
Zn^{2+}	Stört nicht.

Störungen Nichtmetalle

Element	Bemerkung
Halogenide, Pseudo-halogenide	Erleichtern die Oxidation und damit die Zerstörung der Goldelektrode bei positiven Potentialen durch Bildung von Goldhalogeniden. Gegebenenfalls müssen die voltammetrischen Parameter angepasst werden. Wichtig ist, dass der positive Potentialbereich der Methode eingeschränkt wird. Dazu müssen die Parameter für «Cleaning potential» und «End potential» zu negativeren Potentialen verschoben werden. Wie gross diese Verschiebung sein muss, hängt von Art und Konzentration der Halogenide ab. Ist der Hg-Peak stark verschoben, muss ausserdem das «Deposition potential» angepasst werden. Als Regel gilt dabei, dass das Anreicherungspotential mindestens 0.2 V negativer sein sollte als das Peakpotential des Quecksilbers.
Cl^-	Verschiebt den Hg-Peak zu negativeren Potentialen. Bei $c(\text{Cl}^-) > 0.01 \text{ mol/L}$ müssen die voltammetrischen Parameter angepasst werden (siehe Halogenide). Im Zweifelsfall die Parameter verwenden, die unter «Bestimmung von Quecksilber in Meerwasser» angegeben sind.
I^-	Verschiebt den Hg-Peak zu negativeren Potentialen. Bei höheren Konzentrationen müssen die voltammetrischen Parameter angepasst werden (siehe Halogenide).
NO_2^-	Peak bei +0.6 V. Der Peak, der von $c(\text{NO}_2^-) = 0.001 \text{ mol/L}$ erzeugt wird, würde einer Konzentration von etwa $\beta(\text{Hg}^{2+}) = 40 \mu\text{g/L}$ entsprechen. Bei höheren Konzentrationen Bildung nitroser Gase.
NO_3^-	Stört nicht, getestet bis 2 mol/L.
O_2	Stört nicht. Peak bei -0.1 V.
PO_4^{3-}	Stört nicht bis zu einer Konzentration von etwa 0.1 mol/L. Bei höheren Konzentrationen führt der Anstieg des Grundstroms zu Minderbefunden.
SO_4^{2-}	Stört nicht, getestet bis 2 mol/L.

Methode 2: Bestimmung von Quecksilber in Meerwasser oder anderen chloridhaltigen Matrices

Theorie

Die Konzentration von Chlorid in Meerwasser beträgt ca. 0.5 mol/L. Diese Konzentration ist ausreichend, dass die Goldelektrode unter den Messbedingungen in Methode 1 oxidiert und damit zerstört wird. Aus diesem Grund müssen die voltammetrischen Parameter angepasst werden. Die hier aufgeführten Parameter können auch für die Bestimmung anderer Proben mit ähnlicher Chloridkonzentration verwendet werden.

Die Konzentration in der Probe wird mittels Standardaddition bestimmt.

Beispiel

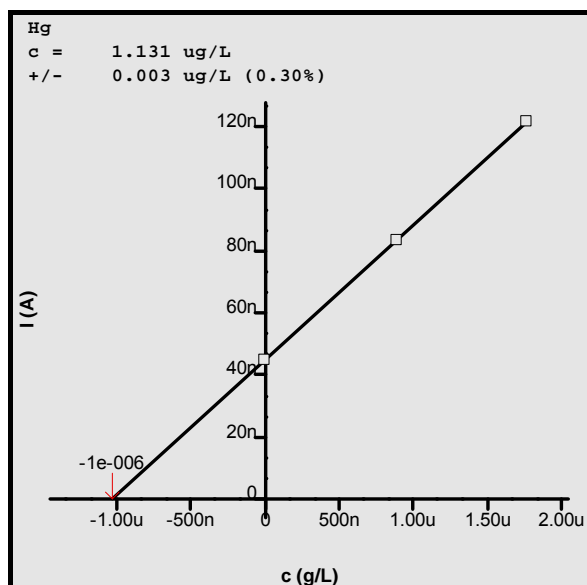
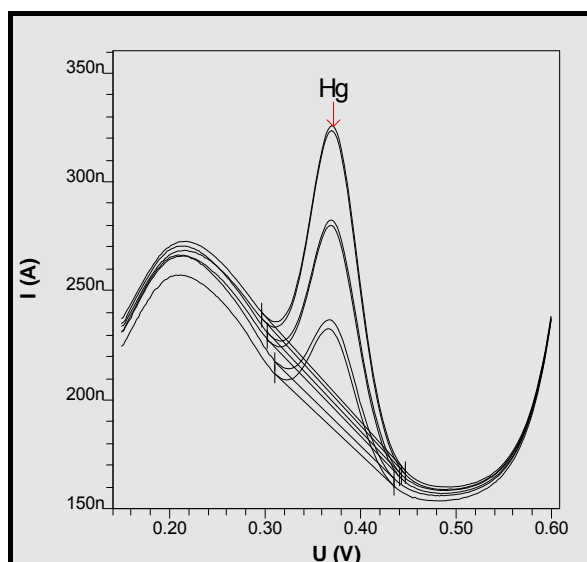
Bestimmung von Quecksilber in nährstoffarmem Meerwasser (dotierte Probe)

Reagenzien + Bestimmung

Siehe «Methode 1: Bestimmung von Quecksilber in Proben mit niedriger Chloridkonzentration».

Voltammetrische Parameter

Working electrode	RDE
Stirrer speed (rpm)	2000
Mode	DP
Purge time	30 s
Pretreatment	
Hydrodynamic measurement	nein
Cleaning potential	+0.7 V
Cleaning time	10 s
Deposition potential	0 V
Deposition time	60 s
Sweep	
Equilibration time	5 s
Start potential	+0.15 V
End potential	+0.6 V
Voltage step	0.002 V
Voltage step time	0.1 s
Sweep rate	0.02 V/s
Pulse amplitude	0.05 V
Pulse time	0.04 s
Stand-by potential	nein
Substances	
Peak position (Hg)	+0.4 V



Potentiostat

Highest current range	10 mA
Lowest current range	1 μ A

Probenvolumen 10 mL
 Anreicherungszeit 60 s
 Ergebnis 1.1 μ g/L Hg

Bemerkungen

- Noch höhere Chloridkonzentrationen oder die Anwesenheit anderer Halogenide oder Pseudohalogenide macht unter Umständen eine weitere Anpassung der Parameter erforderlich (siehe dazu auch im Abschnitt «Methode 1: Bestimmung von Quecksilber in Proben mit niedriger Chloridkonzentration» die Bemerkungen zu «Störungen Halogenide»).

Literatur

- Sipos L., Golimowski J., Valenta P., Nürnberg H.W.
New voltammetric procedure for the simultaneous determination of copper and mercury in environmental samples
Fresenius Z Anal Chem 298(1979) 1-8
- Kapel M., Komaitis M.E.
Polarographic determination of trace elements in food from a single digest.
Analyst 104(1979) 124-135
- Nürnberg H.W., Valenta P. Sipos L., Branica M.
The reliable determination of mercury traces in

- sea water by subtractive differential pulse voltammetry at the twin gold electrode
Anal Chim Acta 115(1980) 25-42
- Ahmed R., Valenta P. Nürnberg H.W.
Voltammetric determination of mercury levels in tuna fish
Mikrochim Acta (1981) 171-184
- Ireland-Ripert J., Bermond A., Ducauze C.
Determination of methylmercury in the presence of inorganic mercury by anodic stripping voltammetry
Anal Chim Acta 143(1982) 249-254
- Golimowski J., Gustavsson I.
Determination of mercury in fish using differential pulse anodic stripping voltammetry
Fresenius Z Anal Chem 317(1984) 481
- Leu M., Seiler H.
AC2 Inversvoltammetrische Bestimmung von Quecksilber in Harn
Fresenius Z Anal Chem 321(1985) 479-482
- Seritti A., Morelli E., Orsini F., Nannicini L.
Heavy metals in seawater in front of chlor-alkali plant
Marine Pollution Bulletin 18/8(1987) 461-463

Anhang

Report zum Beispiel «Bestimmung von Hg in Leitungswasser»

```

===== METROHM 797 VA COMPUTRACE (Version 1.3.0.77) (Serial No. 5195) =====
Determination : 0808141410_Tap water spiked.dth
Sample ID      : Tap water spiked
Creator method: zu           Date : 2008-05-09           Time: 14:20:13
Creator determ.: zu           Date : 2008-08-14           Time: 14:10:51
Modified by   : ---           Date :                Time:

-----
Method        : AB096_1_Det of Hg with Au RDE.mth
Title         : Determination of Mercury with Gold RDE
Remark1      : 10 mL sample + 1 mL electrolyte
Remark2      : Electrolyte: c(H2SO4) = 2 M, c(EDTA) = 0.02 M, c(NaCl) = 0.05 M
-----
Sample amount : 10.000 mL
Cell volume   : 11.000 mL
-----
Substance     : Hg
Conc.         : 656.190 ng/L
Conc.dev.     : 12.338 ng/L      ( 1.88%)
Amount        : 7.218 ng
Add.amount    : 10.000 ng
-----

```

VR	V	nA	I.mean	Std.Dev.	I.delta	Comments
1 - 1	0.600	44.2	45.0	1.087	0.0	
1 - 2	0.604	45.8				
2 - 1	0.602	106.5	106.8	0.437	61.8	
2 - 2	0.600	107.1				
3 - 1	0.602	170.2	169.7	0.672	62.9	
3 - 2	0.600	169.2				

```

-----
Substance     Calibr.      Y.reg/offset      Slope Mean deviat. Corr.Coeff.
-----
Hg            std.add.      4.497e-008      6.853e-002      1.259e-009      0.99993
-----

```


Final results		+/-	Res. dev.	%	Comments
Hg:					
Mercury	=	0.722	ug/L	0.014	1.880

Report zum Beispiel «Bestimmung von Hg in nährstoffarmem Meerwasser »

```

===== METROHM 797 VA COMPUTRACE (Version 1.3.1.84) (Serial No. 5195) =====
Determination : 0808130959_Low nutrient seawater spiked.dth
Sample ID      : Low nutrient seawater spiked
Creator method :                               Date : 2008-08-12           Time: 16:44:54
Creator determ.: zu                           Date : 2008-08-13           Time: 09:59:52
Modified by    : ---                           Date :                       Time:
    
```

```

Method          : AB096_2 Det of Hg in sea water with Au RDE.mth
Title           : Determination of Mercury in sea water with Gold RDE
Remark1         : 10 mL seawater + 1 mL electrolyte
Remark2         : Electrolyte: c(H2SO4) = 2 M, c(EDTA) = 0.02 M, c(NaCl) = 0.05 M
    
```

```

Sample amount   : 10.000 mL
Cell volume     : 11.000 mL
    
```

```

Substance       : Hg
Conc.           : 1.028 ug/L
Conc.dev.       : 0.003 ug/L      ( 0.30%)
Amount          : 11.311 ng
Add.amount      : 10.000 ng
    
```

VR	V	nA	I.mean	Std.Dev.	I.delta	Comments
1 - 1	0.370	44.7	44.7	0.027	0.0	
1 - 2	0.372	44.7				
2 - 1	0.372	83.3	83.3	0.041	38.6	
2 - 2	0.372	83.3				
3 - 1	0.372	121.4	121.6	0.259	38.3	
3 - 2	0.372	121.8				

Substance	Calibr.	Y.reg/offset	Slope	Mean deviat.	Corr.Coeff.
Hg	std.add.	4.469e-008	4.346e-002	1.625e-010	0.99999

Final results		+/-	Res. dev.	%	Comments
Hg:					
Mercury	=	1.131	ug/L	0.003	0.304

Methodenausdruck zum «Konditionieren der Goldelektrode» am 797 VA Computrace

Method parameters			
Method	:	AB096_Conditioning of Au electrode for Hg determination.mth	
Title	:	Conditioning of Au electrode for Hg determination	
Remark1	:	20 mL H2O + 0.2 mL HClO4 (70%)	
Remark2	:		
Calibration	:	Standard addition	
Technique	:	Batch	
Addition	:	Manual	
Sample ID	:	Cond Au electrode	
Sample amount (mL)	:	20.000	
Cell volume (mL)	:	20.200	
Voltammetric parameters			
Mode	:	DP - Differential Pulse	
Highest current range	:	10 mA	
Lowest current range	:	1 uA	
Electrode	:	SSE/RDE	
Stirrer speed (rpm)	:	2000	
Initial electr. conditioning	:	No	
No. of additions	:	0	
No. of replications	:	10	
Measure blank	:	No	
Addition purge time (s)	:	10	
Initial purge time (s)	:	30	
Conditioning cycles	:		
Start potential (V)	:	-1.200	
End potential (V)	:	-0.100	
No. of cycles	:	0	
Hydrodynamic (measurement)	:	No	
Cleaning potential (V)	:	0.000	
Cleaning time (s)	:	10.000	
Deposition potential (V)	:	1.500	
Deposition time (s)	:	30.000	
Sweep	:		
Equilibration time (s)	:	5.000	
Start potential (V)	:	0.000	
End potential (V)	:	0.800	
Voltage step (V)	:	0.006	
Voltage step time (s)	:	0.100	
Sweep rate (V/s)	:	0.060	
Pulse amplitude (V)	:	0.050	
Pulse time (s)	:	0.040	
Cell off after measurement	:	Yes	
Peak evaluation			
Regression technique	:	Linear Regression	
Peak evaluation	:	Height	
Minimum peak width (V.steps)	:	5	
Minimum peak height (A)	:	1.000e-010	
Reverse peaks	:	No	
Smooth factor	:	4	
Eliminate spikes	:	Yes	
Substances			
Baseline			
Substance Addition	automatic start (V)	end (V)	type scope

Methodenausdruck zum «Reinigen der Goldelektrode in NaOH» am 797 VA Computrace

Method parameters			
Method	:	AB096_Cleaning of Au electrode in NaOH.mth	
Title	:	Cleaning of Au electrode in NaOH	
Remark1	:	20 mL NaOH	
Remark2	:	c(NaOH) = 0.1 mol/L	
Calibration	:	Standard addition	
Technique	:	Batch	
Addition	:	Manual	
Sample ID	:	Cleaning Au-RDE	
Sample amount (mL)	:	20.000	
Cell volume (mL)	:	20.000	
Voltammetric parameters			
Mode	:	DP - Differential Pulse	
Highest current range	:	10 mA	
Lowest current range	:	1 uA	
Electrode	:	SSE/RDE	
Stirrer speed (rpm)	:	2000	
Initial electr. conditioning	:	No	
No. of additions	:	0	
No. of replications	:	10	
Measure blank	:	No	
Addition purge time (s)	:	10	
Initial purge time (s)	:	30	
Conditioning cycles	:		
Start potential (V)	:	-1.200	
End potential (V)	:	-0.100	
No. of cycles	:	0	
Hydrodynamic (measurement)	:	No	
Cleaning potential (V)	:	-1.500	
Cleaning time (s)	:	30.000	
Deposition potential (V)	:	0.700	
Deposition time (s)	:	30.000	
Sweep	:		
Equilibration time (s)	:	5.000	
Start potential (V)	:	0.000	
End potential (V)	:	0.800	
Voltage step (V)	:	0.006	
Voltage step time (s)	:	0.100	
Sweep rate (V/s)	:	0.060	
Pulse amplitude (V)	:	0.050	
Pulse time (s)	:	0.040	
Cell off after measurement	:	Yes	
Peak evaluation			
Regression technique	:	Linear Regression	
Peak evaluation	:	Height	
Minimum peak width (V.steps)	:	5	
Minimum peak height (A)	:	1.000e-010	
Reverse peaks	:	No	
Smooth factor	:	4	
Eliminate spikes	:	Yes	
Substances			
Baseline			
Substance Addition	automatic start (V)	end (V)	type scope

Methodenausdruck zu «Bestimmung von Quecksilber in Proben mit niedriger Chloridkonzentration » am 797 VA Computrace

```

-----
Method parameters
-----
Method       : AB096_1 Det of Hg with Au RDE.mth
Title        : Determination of Mercury with Gold RDE
Remark1      : 10 mL sample + 1 mL electrolyte
Remark2      : Electrolyte: c(H2SO4) = 2 M, c(EDTA) = 0.02 M, c(NaCl) = 0.05 M

Calibration  : Standard addition
Technique    : Batch
Addition     : Manual

Sample ID    : sample
Sample amount (mL): 10.000
Cell volume (mL): 11.000

-----
Voltammetric parameters
-----
Mode          : DP - Differential Pulse
Highest current range : 10 mA
Lowest current range  : 1 uA
Electrode      : SSE/RDE
Stirrer speed (rpm)  : 2000
Initial electr. conditioning : No

No. of additions      : 2
No. of replications   : 2

Measure blank        : No
Addition purge time (s) : 20
Initial purge time (s) : 30

Conditioning cycles
Start potential (V)   : 0.300
End potential (V)     : 0.700
No. of cycles         : 0

Hydrodynamic (measurement) : No
Cleaning potential (V)      : 0.900
Cleaning time (s)           : 10.000
Deposition potential (V)    : 0.370
Deposition time (s)        : 90.000
Sweep
Equilibration time (s)     : 10.000
Start potential (V)        : 0.400
End potential (V)          : 0.700
Voltage step (V)           : 0.002
Voltage step time (s)      : 0.100
Sweep rate (V/s)           : 0.020
Pulse amplitude (V)        : 0.050
Pulse time (s)             : 0.040
Cell off after measurement : Yes

-----
Peak evaluation
-----
Regression technique      : Linear Regression
Peak evaluation           : Height
Minimum peak width (V.steps) : 10
Minimum peak height (A)   : 1.000e-010
Reverse peaks             : No
Smooth factor             : 1
Eliminate spikes          : Yes

-----
Substances
-----
Hg : 0.600 V +/- 0.050 V

Standard solution : 1 1.000 mg/L
Addition volume (mL) : 0.010

Mercury : Final result (Hg) =
          Conc * (11 / 10) * (1e+006 / 1) + 0 - 0

-----
Baseline
-----
Substance Addition  automatic start (V) end (V) type  scope
-----
Hg      Sample      yes      ---      ---      linear  wholePeak
        Addition 1  yes      ---      ---      linear  wholePeak
        Addition 2  yes      ---      ---      linear  wholePeak
    
```

Methodenausdruck zum «Konditionieren der Goldelektrode» am 746 VA Trace Analyzer

```

===== METROHM 746 VA TRACE ANALYZER (5.746.0101) =====
Method: AB96_CON.mth          OPERATION SEQUENCE
Title : Conditioning of Au electrode for Hg determination
-----
Instructions   t/s   Main parameters           Auxiliary parameters
-----
1  DOS>M
2  DOS>M
3  STIR          30.0   Rot.speed          2000 /min
4  (REP
5  SEGMENT
6  SEGMENT
7  REP)8
8  OMEAS
9  END

Method: AB96_CON          SEGMENT
                          COND_Au
-----
Instructions   t/s   Main parameters           Auxiliary parameters
-----
1  RDE          3.0    Rot.speed          2000 /min
2  DPMODE
   U.ampl          50 mV
   t.step          0.10 s
3  MEAS          10.0   U.meas             0 mV
4  MEAS          30.0   U.meas             1500 mV
5  OSTIR          5.0
6  SWEEP          13.6   U.start            0 mV
   U.end            800 mV
   U.standby        mV
   U.step           6 mV
   Sweep rate      60 mV/s
7  OMEAS
8  END

Method: AB96_CON          DOCUMENTATION
-----
COPY Reports, Curves           TO Destination
-----
Curve Smth Sgmt:COND_Au VR:**   Printer
    
```

Methodenausdruck zum «Reinigen der Goldelektrode in NaOH» am 746 VA Trace Analyzer

```

===== METROHM 746 VA TRACE ANALYZER (5.746.0101) =====
Method: AB96_cle.mth        OPERATION SEQUENCE
Title : Cleaning of Au electrode in NaOH
-----
Instructions   t/s   Main parameters           Auxiliary parameters
-----
1  DOS>M
2  STIR          30.0   Rot.speed          2000 /min
3  (REP
4  SEGMENT
5  SEGMENT
6  REP)8
7  OMEAS
8  END

Method: AB96_cle          SEGMENT
                          Clean_Au
-----
Instructions   t/s   Main parameters           Auxiliary parameters
-----
1  RDE          3.0    Rot.speed          2000 /min
2  DPMODE
   U.ampl          50 mV
   t.step          0.10 s
3  MEAS          30.0   U.meas             -1500 mV
4  MEAS          30.0   U.meas             700 mV
5  OSTIR          5.0
6  SWEEP          13.6   U.start            0 mV
   U.end            800 mV
   U.standby        mV
   U.step           6 mV
   Sweep rate      60 mV/s
7  OMEAS
8  END

Method: AB96_cle          DOCUMENTATION
-----
COPY Reports, Curves           TO Destination
-----
Curve Smth Sgmt:Clean_Au VR:**   Printer
    
```

Methodenausdruck zu «Bestimmung von Quecksilber in Proben mit niedriger Chloridkonzentration» am 746 VA Trace Analyzer

```

===== METROHM 746 VA TRACE ANALYZER (5.746.0101) =====
Method: AB96_1 .mth OPERATION SEQUENCE
Title : Determination of Mercury with Gold RDE
-----
Instructions t/s Main parameters Auxiliary parameters
-----
1 SMPL>M V.fraction mL V.total L
2 DOS>M Soln.name electrol V.add 1.000 mL
3 STIR 20.0 Rot.speed 2000 /min
4 (ADD
5 STIR 10.0 Rot.speed 2000 /min
6 (REP
7 SEGMENT Segm.name ASV_Hg
8 REP)1
9 ADD>M Soln.name Hg_std V.add 0.010 mL
10 ADD)2
11 OMEAS U.standby mV
12 END

Method: AB96_1 SEGMENT
ASV_Hg
-----
Instructions t/s Main parameters Auxiliary parameters
-----
1 RDE 3.0 Rot.speed 2000 /min
2 DPMODE U.ampl 50 mV t.meas 20.0 ms
t.step 0.10 s t.pulse 40.0 ms
3 MEAS 10.0 U.meas 900 mV
4 MEAS 90.0 U.meas 370 mV
5 OSTIR 10.0
6 SWEEP 15.3 U.start 400 mV U.step 2 mV
U.end 700 mV Sweep rate 20 mV/s
7 OMEAS U.standby mV
8 END

Method: AB96_1 DOCUMENTATION
-----
COPY Reports, Curves TO Destination
-----
Report Full Printer
Curve Smth Sbst:Mercury VR:** Printer
Curve Cal Sbst:Mercury Printer

Method: AB96_1 SUBSTANCES
Mercury - ASV_Hg
-----
Recognition Display / Plot
-----
U.verify 600 mV I.scale auto
U.tol (+/-) 50 mV U.div 50.00 mV/cm
U.width min 10 mV U.begin mV
U.width max 200 mV U.end mV
I.threshold 200 pA

Baseline Evaluation
-----
Type linear Mode VA
Scope whole Quantity I.peak
dU.front auto Sign. digits 4
S.front auto
dU.rear auto
S.rear auto

Calibration 2008-09-30 09:57:01 Coefficients
-----
Technique std.add. Y.reg 5.976e-08
Curve type linear Slope 0.08036
Nonlin.
Mean dev. 8.48e-10

Additions
-----
Soln.name Hg_std
-----
Mass conc. 1 mg/L g/L g/L g/L
Range min g/L g/L g/L g/L
Range max g/L g/L g/L g/L
M.conc./cm g/L g/L g/L g/L

Method: AB96_1 CALCULATION
max. 15 lines
-----
Quantity Formula (R##, C##, A##) Res.unit Sig.dig.
-----
Mercury R1000=MC:Mercury #g/L 5
    
```