

Adsorptivvoltammetrische Bestimmung von Aluminium in Wässern

Von Interesse für:

Allgemein analytische Laboratorien; Wasseranalytik; Pharmazie; Lebensmittelanalytik

B 1, 2, 4, 7, 9

Zusammenfassung

Im Bulletin wird die voltammetrische Bestimmung von Aluminium in Wässern bis zu Konzentrationen von 1 µg/L beschrieben. Mit Alizarinrot S (DASA) wird ein Aluminiumkomplex gebildet und an der HMDE angereichert. Die nachfolgende Bestimmung erfolgt durch Differentialpuls-Adsorptiv-Stripping-Voltammetrie (DP-AdSV). Störende Zn-Ionen werden durch Zusatz von CaEDTA eliminiert.

Geräte und Zubehör

- 746 VA Trace Analyzer mit 747 VA Stand oder
- 757 VA Computrace

Probenvorbereitung

Voltammetrische Bestimmungen sind empfindlich gegenüber Störungen durch organische Substanzen in den Proben. Deshalb müssen diese Proben aufgeschlossen werden.

- Grund-, Trink-, Meer- und Mineralwässer können in der Regel direkt verwendet werden.
- Leicht bis mittel durch organische Bestandteile verunreinigte Wässer werden mit dem UV Digester 705 aufgeschlossen.
10 mL angesäuerte Wasserprobe (pH = 2) werden mit 10 µL Salzsäure w(HCl) = 30% und 50 µL Wasserstoffperoxidlösung w(H₂O₂) = 30% versetzt und 60 Minuten bei 90°C bestrahlt.
- Proben mit organischer Matrix (Lebensmittel, Pharmazeutika etc.) müssen nass aufgeschlossen werden.
 - Hochdruckveraschung
 - Mikrowellenaufschluss
Beide Techniken oxidieren die Probe in einem geschlossenen Gefäß mit einer Mischung von konzentrierten Mineralsäuren.
 - Offener Nassaufschluss mit H₂SO₄ und H₂O₂ nach Application Bulletin 113.

Reagenzien

Alle verwendeten Reagenzien sollten von höchstmöglicher Reinheit sein (p.a. oder suprapur). Es sollte nur Reinstwasser verwendet werden.

- Salzsäure, suprapur, w(HCl) = 30 %
- Natronlauge, suprapur, w(NaOH) = 30 %

- BES (N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-2-aminoethansulfonsäure), CAS 10191-18-1
- DASA (Alizarinrot S; 3,4-Dihydroxy-2-anthrachinonsulfonsäure Na-salz), C.I. No. 58005, CAS 130-22-3
- Ca-EDTA Dihydrat, CAS 6766-87-6
- Aluminium-Stammlösung, $\beta(\text{Al}^{3+}) = 1 \text{ g/L}$

Gebrauchsfertige Lösungen

Salzsäure	w(HCl) = 10 % 10 mL Salzsäure w(HCl) = 30% werden mit 20 mL Reinstwasser vermischt.
BES-Puffer	c(BES) = 0.5 mol/L pH 7.1 5.3 g BES werden in einen 50 mL Messkolben mit Wasser vermischt. Der pH-Wert wird mit Natronlauge auf pH 7.1 ± 0.1 eingestellt. Man füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.
DASA-Lösung	c(DASA) = 1 mmol/L in Reinstwasser 34 mg DASA werden in einem 100 mL Messkolben in Reinstwasser gelöst. Man füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.
Ca-EDTA-Lösung	c(Ca-EDTA) = 0.02 mol/L 0.82 g Ca-EDTA werden in einem 100 mL Messkolben in Reinstwasser gelöst. Man füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.
Standardlösung	$\beta(\text{Al}) = 1 \text{ mg/L}$ In einen 100 mL Messkolben werden 1 mL DASA-Lösung und 100 µL Al-Standard gegeben. Man füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

Analysen

10 mL (verdünnte) Probe
+ 100 µL Salzsäure
+ 200 µL DASA-Lösung
+ 100 µL Ca-EDTA-Lösung
+ 100 µL BES-Puffer

Die Lösung wird mit Natronlauge auf pH = 7.1 ± 0.1 gestellt.

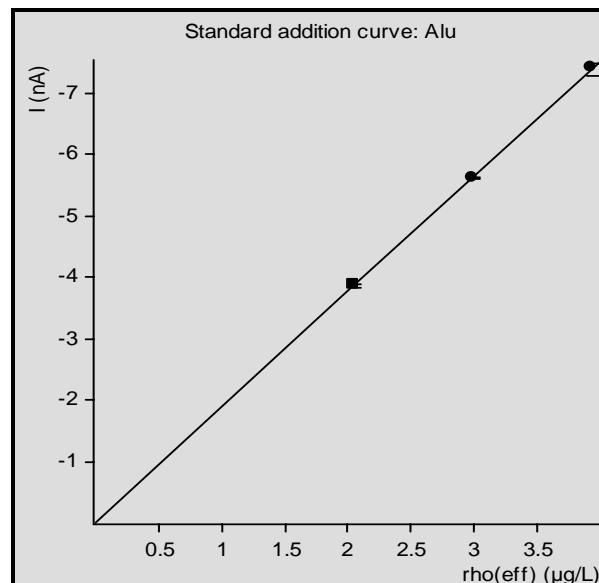
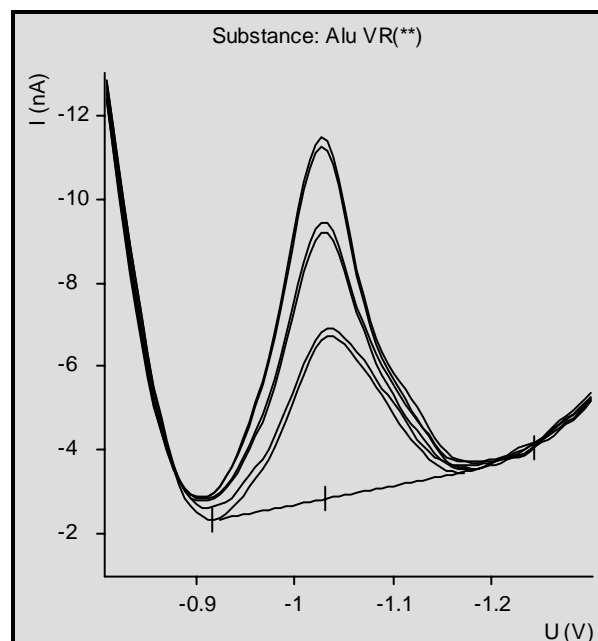
Das Voltammogramm wird mit folgenden Parametern aufgenommen:

Working electrode	HMDE
Stirrer speed	2000 rpm
Mode	DP
drop size	7
Purge time	300 s
Deposition potential	-875 mV
Deposition time	30 s
Equilibration time	10 s
Pulse amplitude	50 mV
Start potential	-810 mV
End potential	-1300 mV
Voltage step	6 mV
Voltage step time	0.1 s
Sweep rate	60 mV/s
Peak potential	-1000 mV

Die Konzentration wird durch Standardaddition ermittelt.

Beispiel:

Bestimmung von Aluminium in Trinkwasser



Probenvolumen 1 mL

Ergebnis 21.7 µg/L Al

Bemerkungen

- Die korrekte Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien zur Probe ist von entscheidender Wichtigkeit.
- BES- und DASA-Zusatz, sowie der Zusatz von Standardlösung richten sich nach den zu erwartenden Al-Gehalten.
- Vor der Zugabe des Komplexbildners DASA muss die Probe angesäuert werden, um Hydrolyse des Aluminium zu vermeiden.
- Der pH-Wert der Gesamtlösung ist jeweils genau einzuhalten, er muss eventuell nach der Pufferzugabe noch eingestellt werden ($\text{pH} = 7.1 \pm 0.1$).
- Aluminiumgehalte von 1...100 µg/L werden nach der voltammetrischen, höhere Gehalte nach der polarographischen Methode (SMDE, DME) bestimmt.
- In Trinkwasser liegt die Bestimmungsgrenze bei 1 µg/L.
- Die Standardlösung wird als DASA-Al-Komplex zugesetzt. Andernfalls müsste zur Bildung des Komplexes jeweils 5 min gewartet werden.
- Bei hohen Salzkonzentrationen, z.B. in Dialysenkonzentrationen, kann die Aluminiumbestimmung gestört sein. In diesen Proben wird Aluminium nach Application Bulletin 131 bestimmt.

Literatur

Van den Berg, C.M.G., Murphy, K., Riley, J.P. The determination of aluminium in seawater and freshwater by cathodic stripping voltammetry Anal. Chim. Acta 188, (1986) 177-185

Anhang

Full Report einer Bestimmung von Aluminium in Trinkwasser am 746 VA Trace Analyzer

```

===== METROHM 746 VA TRACE ANALYZER (5.746.0101) =====
Determ.      : 08041654      User:      Date: 1998-08-04
Modified     : 2000-11-29 11:17:19  Run : 0    Time: 16:54:51
Sample table: -
-----
  Pos.  Ident.1/S1  Ident.2/S2  Ident.3/S3  Method.call  Sample size/S0
      water                               1 mL
-----
Method : AB186
Title  : Determination of Al-Traces (samples containing Fe)
Remark1 : 10ml sample + 100ul HCl + 200ul DASA + 100ul CaEDTA
Remark2 : +100ul BES buffer --> pH 7.1 with NaOH
-----
Substance : Alu
Mass conc.: 21.72 ug/L      Mass      : 21.72 ng
MC.dev.   : 0.591 ug/L (2.72%)  Add.mass : 10 ng
Cal.dev.  : -              V0.sample: 1000 uL
-----
      VR  U/mV  I/nA  I.mean  Std.dev.  I.delta  Comments
      ---  ---  ---  ---  ---  ---  -----
      00 -1032 -3.883 -3.858  0.0363  -        crit.basept.interp
      01 -1033 -3.832
      10 -1028 -5.592 -5.601  0.0130  -1.743
      11 -1028 -5.610
      20 -1028 -7.317 -7.389  0.1014  -1.788
      21 -1028 -7.460
-----
Substance  Techn.  Y.reg/offset  Slope  Nonlin.  Mean deviat.
-----
Alu        std.add.  -3.850e-09  -0.001880  -        5.602e-11
-----
                        SOLUTIONS
                        max. 40
-----
Soln.name  Pos.  Std.subst.  Mass conc.  Remark
-----

C#  Workg.com.var  Remark
-----

Final results
-----
      Alu = 21.718 ug/L      +/- Res.dev.  %  Comments
-----
  
```

Methodenausdruck für die Bestimmung von Aluminium am 746 VA Trace Analyzer

```

===== METROHM 746 VA TRACE ANALYZER (5.746.0101) =====
Method: AB186 .mth OPERATION SEQUENCE
Title : Determination of Al-Traces (samples containing Fe)
-----
Instructions t/s Main parameters Auxiliary parameters
-----
1 SMPL>M V.fraction mL V.total L
2 DOS/M V.added 9.605 mL
3 REM sample + 9mL water + 100uL HCl + 200 µL DASA
4 REM + 100 µL CaEDTA + 100 µL BES + NaOH --> pH 7.1
5 PURGE
6 STIR 300.0 Rot.speed 2000 /min
7 (ADD
8 PURGE
9 STIR 60.0 Rot.speed 2000 /min
10 OPURGE
11 SEGMENT Segm.name Al_DASA
12 PURGE
13 ADD>M Soln.name std-al V.add 0.010 mL
14 ADD)2
15 END

Method: AB186 SEGMENT Al_DASA
-----
Instructions t/s Main parameters Auxiliary parameters
-----
1 (REP
2 STIR 3.0 Rot.speed 2000 /min
3 HMDE Drop size 7 Meas.cell normal
4 DPMODE U.ampl -50 mV t.meas 20.0 ms
U.step 0.10 s t.pulse 40.0 ms
5 MEAS 30.0 U.meas -875 mV
6 OSTIR 10.0
7 SWEEP 8.5 U.start -810 mV U.step 6 mV
U.end -1300 mV Sweep rate 60 mV/s
U.standby mV
8 OMEAS
9 REP)1
10 STIR Rot.speed 2000 /min
11 END

Method: AB186 SUBSTANCES Alu - Al_DASA
-----
Recognition Display / Plot
-----
U.verify -1021 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 100 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 2000-11-29 11:21:01 Coefficients
-----
Technique std.add. Y.reg -3.85e-09
Curve type linear Slope -0.00188
Nonlin.
Mean dev. 5.602e-11

Additions
-----
Soln.name std-al
-----
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: AB186 CALCULATION max. 15 lines
-----
Quantity Formula (R##, C##, A##) Res.unit Sig.dig.
-----
Alu R1000=MC:Alu #g/L 5
  
```