

Monographie



Voltammetrische Analysenmethoden in der Galvanik

Peter A. Bruttel

 **Metrohm**

Peter A. Bruttel

Voltammetrische Analysenmethoden in der Galvanik

Alle Rechte vorbehalten, auch die der Übersetzung.
Gedruckt bei Metrohm AG, CH-9101 Herisau, Schweiz.

8.108.5002DE – 2008-08

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Verwendete Geräte und Zubehör	3
1.2	Gehaltsermittlung	3
1.3	Blindwertbestimmung	3
1.4	Bestimmung von organischen Additiven	4
2	Abwässer der Galvanikindustrie	5
2.1	Allgemeines	5
2.2	UV-Aufschluss	5
2.3	Chrom mittels DP-Polarographie	6
2.4	Cyanid	8
2.5	Nickel und Cobalt	10
2.6	Zink, Cadmium, Blei und Kupfer	11
2.7	EDTA und/oder NTA	12
2.8	Zinn	16
3	Galvanische Bäder	18
3.1	Allgemeines	18
3.2	Silberbäder	18
3.3	Goldbäder	27
3.4	Cadmiumbäder	41
3.5	Cobaltbäder	46
3.6	Chrombäder	49
3.7	Kupferbäder	55
3.8	Alkalische Kupferbäder	55
3.9	Saure Kupferbäder	62
3.10	Messingbäder	74
3.11	Nickelbäder	78
3.12	Blei- und Zinn-Bleibäder	89
3.13	Palladiumbäder	96
3.14	Rhodiumbäder	104
3.15	Zinnbäder	107
3.16	Saure Zinnbäder	108
3.17	Zinkbäder	114
4	Anhang	124
4.1	Application Bulletins	124
4.2	Application Notes	125

1 Einleitung

Mit dem Oberbegriff Voltammetrie bezeichnet man ein analytisches Verfahren, dem Strom-Spannungs-Messungen an elektrochemischen Zellen zugrunde liegen. Als analytisches Signal wird der Faradaysche Strom ausgewertet, der bei einer Reaktion des Analyten an einer Arbeitselektrode (working electrode – WE) durch die Zelle fließt. Der Analyt kann ein Anion, ein Kation oder eine elektrochemisch aktive Gruppe eines Moleküls sein. Bei den heute verwendeten Methoden (z.B. differential pulse – DP) sind die Stromsignale meist peakförmig und zur Analytkonzentration in gewissen Grenzen proportional. Die Lage des Peakmaximums auf der Spannungsachse gestattet qualitative Aussagen.

Nach den Regeln der IUPAC ist der Begriff **Polarographie** immer dann anzuwenden, wenn die Strom-Spannungs-Kurve an einer flüssigen Arbeitselektrode registriert wird, deren Oberfläche periodisch oder kontinuierlich (z.B. durch Abtropfen) erneuert wird. Dazu gehören die klassische DME (Dropping Mercury Electrode) und die SMDE (Static Mercury Drop Electrode).

Die Bezeichnung **Voltammetrie** kommt von der Zusammenfassung der beiden Methoden Voltammetrie und Ampèrometrie (Voltampèrometrie). Ungeachtet der Materialzusammensetzung wird dabei an stationären, festen Arbeitselektroden gearbeitet. Die klassische Arbeitselektrode für voltammetrische Methoden ist die HMDE (Hanging Mercury Drop Electrode). Materialien anderer Festelektroden sind z.B. ein Hg-Film, Au, Bi und diverse Kohlenstoffarten (Graphit, Kohlepaste, glassy carbon etc.).

Zur Steigerung der Empfindlichkeit und Selektivität wird meist mit so genannten Pulsmethoden gearbeitet. Am häufigsten wird dabei die DP-Methode (differential pulse) angewendet.

Voltammetrische Methoden weisen gegenüber anderen Analysenverfahren nicht zu unterschätzende Vorteile auf:

- Relativ bescheidene Anschaffungs- und Unterhaltskosten
- hohe Selektivität, auch in komplizierter Matrix
- problemlos auch in Proben mit hoher Salzkonzentration
- Multielementanalysen und/oder Speziation oft möglich
- hohe Empfindlichkeit – tiefe Bestimmungsgrenzen.

Abkürzungen häufig verwendeter Begriffe:

Abkürzung	Begriff
AdSV	adsorptive stripping voltammetry
ASV	anodic stripping voltammetry
CSV	cathodic stripping voltammetry
CVS	cyclic voltammetric stripping
DC	direct current (Gleichstrom)
DME	dropping mercury electrode
DP	differential pulse
HMDE	hanging mercury drop electrode
RDE	rotating disk electrode
SMDE	static mercury drop electrode

**Parameterbezeichnungen englisch-deutsch:
Polarogramme und Voltammogramme allgemein**

Englisch	Deutsch
Addition purge time	Entlüftungszeit nach Standardaddition
Deposition potential	Anreicherungspotential
Deposition time	Anreicherungszeit
End potential	Endpotential
Equilibration time	Äquilibrierzeit
Mode	Messmodus
Peak potential	Peakpotential
Pulse amplitude	Pulsamplitude
Pulse time	Pulsdauer
Purge time	Entlüftungszeit
Start potential	Startpotential
Stirrer speed	Rührgeschwindigkeit
Sweep rate	Spannungsvorschub
Voltage step	Spannungsschritt
Voltage step time	Zeitintervall für den Spannungsschritt
Working electrode	Arbeitselektrode

**Zusätzliche Parameterbezeichnungen englisch-deutsch:
Bestimmung organischer Additive**

Englisch	Deutsch
Initial mixing time	Anfangsrührzeit
<i>Pretreatment</i>	<i>Elektrodenvorbereitung</i>
Cleaning potential	Reinigungspotential
Cleaning time	Reinigungszeit
Equilibration Potential	Äquilibrierpotential
Equilibration Time	Äquilibrierzeit
<i>Sweep</i>	<i>Sweep</i>
Hydrodynamic measurement	Hydrodynamische Messung
Start potential	Startpotential
First vertex potential	1. Umkehrpotential
Second vertex potential	2. Umkehrpotential
Voltage step	Spannungsschritt
Sweep rate	Spannungsvorschub
No. of sweeps	Anzahl Sweeps
Save last ... sweeps	Anzahl gespeicherte Sweeps

Zu den voltammetrischen Methoden können Sie von Ihrer Metrohm-Vertretung die folgenden Monographien kostenlos beziehen:

- Einführung in die Polarographie und Voltammetrie
- Praktikum der Voltammetrie

Ebenfalls gratis zur Verfügung stellt Ihnen Metrohm eine grosse Anzahl von *Application Bulletins* und *Application Notes*. Einen Auszug derselben finden Sie im Anhang.

1.1 Verwendete Geräte und Zubehör

Für die in dieser Monographie beschriebenen Arbeiten kamen die folgenden Geräte zum Einsatz:

- VA Computrace 797 mit Dosino 800
- UV Digester 705

1.2 Gehaltsermittlung

Die Gehalte werden bei voltammetrischen Analysemethoden nach dem Standardadditionsverfahren ermittelt. Das heisst, die Probelösung wird voltammetriert, in der Regel zwei Additionen mit Standardlösung der entsprechenden Spezies durchgeführt und aus den jeweiligen Signaldifferenzen der Speziesgehalt der Probe berechnet.

Die meisten Standardlösungen sind in einer Konzentration von $\beta(\text{Me}^{**}) = 1 \text{ g/L}$ gebrauchsfertig im Handel erhältlich. Durch Verdünnen mit Reinstwasser und Ansäuern werden die entsprechenden Gebrauchslösungen hergestellt.

** Me = Metallion

Mit diesen (verdünnten) Stammlösungen wird zuerst ein Vorversuch gestartet. Anhand der Peakhöhen durch die Aufstockung wird berechnet, in welcher Konzentration die entsprechenden Standardlösungen angesetzt werden sollen. Erwünscht ist aus Genauigkeitsgründen, dass der entsprechende Probenpeak durch die erste Standardaddition verdoppelt wird.

1.3 Blindwertbestimmung

VA-Analysen sind in der Regel Spurenanalysen. Die benötigten Chemikalien für Aufschlüsse und/oder das Ansetzen der Grundelektrolyte sind auch bei hohem oder höchstem Reinheitsgrad nicht immer blindwertfrei. Besonders Co, Cr, Fe, Ni und Zn sind meist überall zu finden und können, wenn nicht berücksichtigt, zu erhöhten und damit falschen Analyseergebnissen führen. Um möglichst korrekte Resultate zu erhalten, muss der Chemikalienblindwert berücksichtigt werden.

Dabei wird genau gleich wie bei der Probelösung vorgegangen (gleiche Chemikalienmengen, gleiche Arbeitsbedingungen, möglichst gleiche Geräteparameter). Anstelle der Probe wird aber Reinstwasser verwendet. Der ermittelte Spezies-Blindwert wird dann am besten als entsprechende Grösse – z.B. $\mu\text{g/L}$ – vom Gehalt der Probe abgezogen.

1.4 Bestimmung von organischen Additiven

Einen Sonderfall der voltammetrischen Analytik stellt die Bestimmung von organischen Additiven in galvanischen Bädern mit der Cyclic-Voltammetric-Stripping-Technik (CVS) dar. Die Additive, die unter Bezeichnungen wie Grundeinebner, Netzmittel, Glanzbildner oder auch wie im Englischen Suppressor, Leveler, Brightener bekannt sind, werden indirekt über ihren Einfluss auf die Abscheidung der Hauptkomponente des Bads bestimmt. Als Strommesstechnik wird cyclische Voltammetrie verwendet. Zur Quantifizierung der Komponenten kommen spezielle Kalibriertechniken zum Einsatz, die Verdünnungstitration (Dilution Titration – DT), die Linear Approximation Technique (LAT), die Modified Linear Approximation Technique (MLAT) und die Response Curve Technique (RC).

2 Abwässer der Galvanikindustrie

2.1 Allgemeines

Praktisch in allen Ländern bestehen staatliche Vorschriften über die Beschaffenheit abzuleitender Abwässer, sei dies nun für die Ableitung in die Kanalisation oder direkt in einen Vorfluter. Beim Letzteren gelten im allgemeinen tiefere Grenzwerte respektive niedrigere Konzentrationen. Wichtig kann auch die Wertigkeitsstufe oder Bindungsform sein, in welcher ein Element oder eine Verbindung vorliegt. So ist z.B. Cr(VI) um einiges toxischer als Cr(III). Das gleiche gilt für freies Cyanid bzw. dessen komplexe Bindung z.B. als $K_4[Fe(CN)_6]$.

Stripping-voltammetrische Methoden sind dank ihrer Selektivität und tiefer Nachweisgrenzen die Methoden der Wahl, wenn es darum geht, galvanische Abwässer zu analysieren. Ihr einziger Nachteil ist, dass sie oft durch die Anwesenheit organischer Verbindungen (und diese sind in Abwässern meist vorhanden) gestört werden. Wir empfehlen daher, die Abwässer vor der eigentlichen Analyse generell aufzuschliessen. Für den Probenaufschluss stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Die Methode der Wahl ist sicherlich der UV-Aufschluss mit dem UV Digester 705. Diese Methode (mit dem 705) verfügt über nicht zu unterschätzende Vorteile:

- Praktisch blindwertfrei, da nur geringe Chemikalienmengen eingesetzt werden.
- Keine Verluste, da bei Temperaturen unter 100 °C aufgeschlossen wird.
- Gleichzeitiger Aufschluss von bis zu 12 Proben.
- Umweltfreundlich, da keine giftigen Säuredämpfe auftreten.
- Vollständiger Aufschluss, keine störenden organischen Verbindungen (z.B. Komplexbildner) mehr vorhanden.

2.2 UV-Aufschluss

2.2.1 Reagenzien für den Aufschluss

- Salpetersäure; $w(HNO_3) = 65\%$, oder Salzsäure; $w(HCl) = 30\%$, z.B. «Suprapur»
- Wasserstoffperoxid; $w(H_2O_2) = 30\%$, z.B. «Suprapur»

2.2.2 Generelle Aufschlussmethode

Die Probelösung wird mit HNO_3 auf einen pH-Wert von 2 angesäuert. In der Regel genügt es, pro 100 mL Wasserprobe 100 μL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ zuzusetzen. Bei alkalischen und/oder gepufferten Probelösungen muss der Säurezusatz erhöht werden.

1...10 mL angesäuerte Abwasserprobe (bei kleineren Probenvolumen mit Reinstwasser auf 10 mL auffüllen) werden in ein Quarzgefäß gefüllt, mit 100 μL $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$ versetzt und im UV Digester für 60 min bei 90 °C aufgeschlossen.

2.2.3 Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI)

Die Probelösung wird mit NaOH oder HNO_3 auf einen pH-Wert von 5...7 eingestellt. 1...10 mL davon (bei kleineren Probenvolumen mit Reinstwasser auf 10 mL auffüllen) werden in ein Quarzgefäß gefüllt, mit 10 μL $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$ versetzt und im UV Digester für 60 min bei 90 °C aufgeschlossen. Man gibt nochmals 10 μL $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$ zu und bestrahlt für weitere 30 min. (Nur bei pH-Werten >5 ist gewährleistet, dass alles Chrom in der sechswertigen Form vorliegt).

2.3 Chrom mittels DP-Polarographie

$\beta(\text{Cr}) \geq 10 \mu\text{g/L}$

2.3.1 Reagenzien

Alle verwendeten Reagenzien sollten von grösstmöglicher Reinheit sein. Es sollte nur Reinstwasser verwendet werden.

- Cr(VI)-Standard: $\beta(\text{Cr}^{6+}) = 100 \text{ mg/L}$
In einem 100-mL-Messkolben werden 10.0 mL $\beta(\text{Cr}^{6+}) = 1 \text{ g/L}$ (gebrauchsfertig im Handel erhältlich) mit Reinstwasser zur Marke aufgefüllt und gemischt.
- Kalilauge: $w(\text{KOH}) = 45\%$
- Ammoniak: $w(\text{NH}_3) = 5\%$
- Essigsäure: $w(\text{CH}_3\text{COOH}) = 98\%$
- Ethylendiamin: puriss, p.a. (CAS 107-15-3)

2.3.2 Analyse

Für Cr(VI) wird die Probelösung direkt, für das Gesamt-Cr die Aufschlusslösung verwendet. 10 mL Probelösung oder die Aufschlusslösung werden im Polarographiegefäß mit KOH auf einen pH-Wert von 7...8 vorneutralisiert. Dann gibt man 20 μL Ethylendiamin, 150 μL Essigsäure, 300 μL KOH und 200 μL Ammoniak zu und stellt den pH-Wert der Mischung mit KOH oder Essigsäure (wenn nötig) auf 9.5 ein. Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	DME	Start potential	-0.08 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-0.4 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	600 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	3 s	Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Cr(VI)	ca. -0.25 V
Pulse time	0.04 s		

Der Cr-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt (z.B. zwei Zugaben von 50 μL Cr-Standard, $\beta = 100 \text{ mg/L}$).

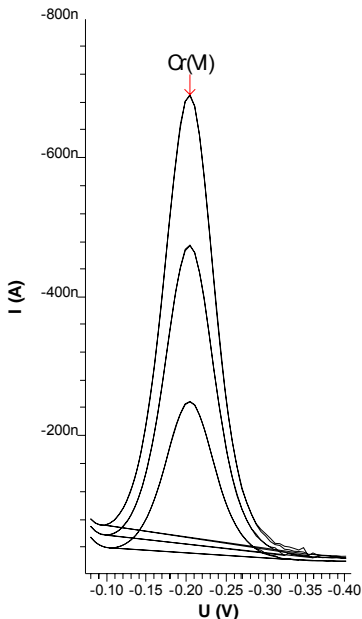


Abb. 1 Polarographische Bestimmung von 1 mg/L Cr(VI) in einem Abwasser.

2.4 Cyanid

2.4.1 Methoden der Probenvorbereitung

Ist man nur an den freien Cyaniden interessiert, können die Proben direkt verwendet werden.

Sonst unterscheidet man zwischen leicht freisetzbaren Cyaniden (z.B. aus KCN) und dem Gesamtcyanid-Gehalt (beinhaltet auch CN-Komplexe von Schwermetallen). Die Zersetzung und Abtrennung erfolgt nach DIN 38405 D13/14 und ist detailliert im Application Bulletin Nr. 46 «Potentiometrische Cyanidbestimmung» beschrieben. Als Absorptionslösung wird für die voltammetrischen Verfahren – an Stelle von NaOH – Grundelektrolyt verwendet.

Im folgenden werden zwei Analysenmethoden beschrieben:

- Mittels DP-Polarographie für Cyanidgehalte von 0.1...10 mg/L und
- Mittels DP-Stripping-Voltammetrie für Cyanidgehalte von 10...100 µg/L.

2.4.2 Reagenzien

Alle Reagenzien sollen von höchster Reinheit sein. Es sollte nur Reinstwasser verwendet werden.

- Cyanid-Standard: $\beta(\text{CN}^-) = 100 \text{ mg/L}$
Zuerst werden 0.6 g KOH und anschliessend 0.2503 g KCN in Reinstwasser gelöst, damit auf 1 Liter aufgefüllt und gemischt.
- Cyanid-Standardlösung: $\beta(\text{CN}^-) = 10 \text{ mg/L}$
In einem 100-mL-Messkolben werden 0.6 g KOH in ca. 50 mL Reinstwasser gelöst. Nach dem Abkühlen gibt man 10.0 mL $\beta(\text{CN}^-) = 100 \text{ mg/L}$ zu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt. Diese Standardlösung muss täglich frisch hergestellt werden.
- Grundelektrolyt:
100 g KOH und 123 g H_3BO_3 werden in ca. 750 mL Reinstwasser gelöst. Nach dem Abkühlen füllt man mit Reinstwasser auf 1 Liter auf und mischt.

2.4.3 Polarographische Analyse

10 mL Absorptionslösung oder 1...10 mL Probelösung plus 10 mL Grundelektrolyt werden ins Polarographiergefäss gegeben und mit Stickstoff entlüftet. Anschliessend nimmt man das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	DME	Start potential	-0.05 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-0.4 V
Mode	DP	Voltage step	0.004 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	5 s	Sweep rate	0.0067 V/s
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential CN^-	ca. -0.22 V
Pulse time	0.04 s		

Der Cyanidgehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

2.4.4 Stripping-voltammetrische Analyse

10...20 mL Absorptionslösung oder 1...10 mL Probelösung plus 10 mL Grund-elektrolyt werden ins Polarographiergefäß gegeben und mit Stickstoff entlüftet. Anschliessend nimmt man das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	-0.08 V
Mode	DP	End potential	-0.4 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.004 V
Deposition potential	-0.08 V	Voltage step time	0.4 s
Deposition time	60 s	Sweep rate	0.01 V/s
Equilibration time	3 s	Peak potential CN^-	ca. -0.20 V
Pulse amplitude	0.05 V		

Der Cyanidgehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

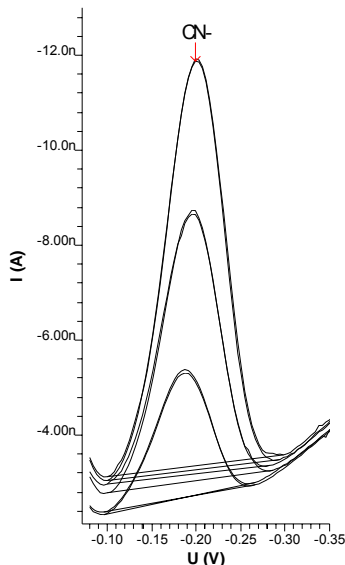


Abb. 2 Bestimmung von $44 \mu\text{g/L CN}^-$ in Abwasser mit CSV (cathodic stripping voltammetry).

2.5 Nickel und Cobalt

2.5.1 Reagenzien

Die Reagenzien sollen von höchster Reinheit sein. Es sollte nur Reinstwasser verwendet werden.

- Grundelektrolyt: $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ -Puffer, $\text{pH} = 10$
Zu ca. 300 mL Reinstwasser werden unter Rühren 53 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ und 112.5 mL $w(\text{NH}_3) = 25\%$ gegeben. Nach dem Abkühlen wird mit Reinstwasser auf 500 mL aufgefüllt und gemischt.
- Dimethylglyoxim, Na-Salz: (CAS 75006-64-3)
0.15 g DMG-Na_2 werden in 5 mL Reinstwasser gelöst. Diese Lösung ist jeden Tag frisch anzusetzen.
- Standards: $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ (Me = Ni, Co)
Diese sind gebrauchsfertig im Handel erhältlich.

- Standardlösungen: $\beta(\text{Me}) = 10 \text{ mg/L}$
 In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen.
 Man gibt 1.0 mL $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.1 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ zu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

2.5.2 Analyse

Der Probenaufschluss wird mit Reinstwasser ins Polarographiegefäß gespült, mit 0.5 mL Grundelektrolyt und 100 μL DMG-Lösung versetzt (der pH-Wert der Mischung sollte zwischen 8.5 und 9 liegen) und mit Stickstoff entlüftet. Anschließend nimmt man das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	DME	Start potential	-0.80 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-1.25 V
Mode	DP	Voltage step	0.004 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	3 s	Sweep rate	0.0067 V/s
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Ni	ca. -0.95 V
Pulse time	0.04 s	Peak potential Co	ca. -1.10 V

Die Ni- bzw. Co-Gehalte werden nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

2.6 Zink, Cadmium, Blei und Kupfer

2.6.1 Reagenzien

Die Reagenzien sollen von höchster Reinheit sein. Es sollte nur Reinstwasser verwendet werden.

- Grundelektrolyt: Ammoniumacetat-/Essigsäurepuffer pH = 4.6
 Zu ca. 300 mL Reinstwasser werden 60 mL $w(\text{CH}_3\text{COOH}) = 96\%$ und 37.5 mL $w(\text{NH}_3) = 25\%$ gegeben. Nach dem Abkühlen füllt man mit Reinstwasser auf 500 mL auf und mischt.
- Kaliumchloridlösung: $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$
 60 g KCl werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 250 mL aufgefüllt und gemischt.
- Standards: $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ (Me = Zn, Cd, Pb, Cu)
 Diese sind gebrauchsfertig im Handel erhältlich.

- Standardlösungen: $\beta(\text{Me}) = 10 \text{ mg/L}$
 In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen.
 Man gibt 1.0 mL $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.1 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ zu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

2.6.2 Analyse

Der Probenaufschluss wird mit Reinstwasser ins Polarographiergefäß gespült, mit 1 mL Grundelektrolyt ($\text{pH} = 4.6$) versetzt und mit Stickstoff entlüftet. (Bei chloridhaltigen Proben werden noch 0.5 mL KCl zugegeben). Anschließend nimmt man das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	DME	End potential	-1.1 V
Stirrer speed	2000 rpm	Voltage step	0.006 V
Mode	DP	Voltage step time	0.6 s
Purge time	300 s	Sweep rate	0.01 V/s
Equilibration time	3 s	Peak potential Cu	ca. -0.1 V
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Pb	ca. -0.4 V
Pulse time	0.04 s	Peak potential Cd	ca. -0.6 V
Start potential	-0.05 V	Peak potential Zn	ca. -0.96 V

Die Metall-Gehalte werden nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

2.6.3 Bemerkung

Soll nur der Gehalt an Zn ermittelt werden, wird besser in $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -Elektrolyt (siehe unter Ni/Co) gearbeitet. Das Peakpotential des Zn liegt dann bei ca. -1.2 V.

2.7 EDTA und/oder NTA

2.7.1 Allgemeines

Das beschriebene Verfahren gestattet die Bestimmung von EDTA und NTA in Abwässern in Massenkonzentrationen von 0.05...25 mg/L. Durch Zugabe von Bi(III)-Ionen werden EDTA und NTA bei einem pH-Wert von 2.0 zunächst in die entsprechenden Bi-Komplexe überführt. Diese können dann, da sich ihre Peakpotentiale deutlich unterscheiden, nebeneinander mittels DP-Polarographie bestimmt werden.

Die störenden Anionen Nitrit, Sulfid und Sulfit werden durch Ansäuern und Ausblasen aus der Probe entfernt. Störende Kationen entfernt man durch Kationenaustausch (in der Probe vorhandene EDTA- und NTA-Schwermetallkomplexe werden

dabei zersetzt). Störende organische Inhaltsstoffe (z.B. Tenside) werden mit einem unpolaren Adsorberharz aus der Probe entfernt.

2.7.2 Reagenzien

Alle Reagenzien sollten von höchstmöglicher Reinheit sein. Es sollte nur Reinstwasser verwendet werden.

- Salpetersäure: $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ und $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/L}$
- Basisches Bi(III)-nitrat: $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ (CAS 1304-85-4)
- Kaliumnitrat: KNO_3
- Methanol: CH_3OH
- Ascorbinsäure: Vitamin C (CAS 50-81-7)
- NTA: Nitrilotriessigsäure (CAS 139-13-9)
- EDTA: Ethylendiamintetraessigsäure, Dinatriumsalz Dihydrat, $\text{Na}_2\text{EDTA} \times 2 \text{ H}_2\text{O}$ (CAS 6381-96-6)
- Natronlauge: $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$ und $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$
- Salzsäure: $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Stark saurer Kationenaustauscher in Na^+ -Form: 300...1000 μm (20...50 mesh), z.B. Amberlite IR 120
- Unpolares Adsorberharz: auf Polystyrolbasis für analytische Zwecke; 300...1000 μm (20...50 mesh), z.B. XAD 2
- Bi(III)-nitrat-Lösung: $\beta(\text{Bi}) = 2000 \text{ mg/L}$
2.8 g $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ werden in 25 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ gelöst und mit Reinstwasser auf 1 Liter aufgefüllt.
- Bi/NTA-Stammlösung: $\beta(\text{NTA}) = 1000 \text{ mg/L}$
 - a) 4.5 g $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ werden in 30 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ gelöst und mit Reinstwasser auf ca. 400 mL verdünnt.
 - b) 1.000 g NTA werden in 20 mL $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$ gelöst und mit Reinstwasser auf ca. 400 mL verdünnt.

Man mischt beide Lösungen, füllt sie nach dem Abkühlen mit Reinstwasser auf 1 Liter auf und mischt. Diese Stammlösung ist ca. 1 Monat haltbar.
- Bi/NTA-Standardlösung: $\beta(\text{NTA}) = 100 \text{ mg/L}$
In einem 100-mL-Messkolben werden 10.0 mL Bi/NTA-Stammlösung mit 15 mL $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/L}$ versetzt, mit Reinstwasser zur Marke aufgefüllt und gemischt. Diese Standardlösung ist ca. 1 Woche haltbar.
- Bi/EDTA-Stammlösung: $\beta(\text{EDTA}) = 1000 \text{ mg/L}$
 - a) 3.1 g $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ werden in 30 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ gelöst und mit Reinstwasser auf ca. 400 mL verdünnt.
 - b) 1.2740 g $\text{Na}_2\text{EDTA} \times 2 \text{ H}_2\text{O}$ werden in 20 mL $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$ gelöst und mit Reinstwasser auf ca. 400 mL verdünnt.

Man mischt beide Lösungen, füllt sie nach dem Abkühlen mit Reinstwasser auf 1 Liter auf und mischt. Diese Stammlösung ist ca. 1 Monat haltbar.

- Bi/EDTA-Standardlösung: $\beta(\text{EDTA}) = 100 \text{ mg/L}$
In einem 100-mL-Messkolben werden 10.0 mL Bi/EDTA-Stammlösung mit 15 mL $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/L}$ versetzt, mit Reinstwasser zur Marke aufgefüllt und gemischt. Diese Standardlösung ist ca. 1 Woche haltbar.

2.7.3 Vorbereitung der Säulen für die Festphasen-Extraktion

Verwendet werden Glassäulen mit einem Innendurchmesser von 8 mm und einem Einweghahn (Bohrung 2.5 mm), z.B. nach DIN Analyse-EHB 3 NS.

2.7.3.1 Kationenaustauscher

Das Kationenaustauscherharz wird mit dem fünffachen Volumen von $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$ versetzt und während mindestens 2 h gerührt. Mit Reinstwasser wird säurefrei gewaschen, das überschüssige Wasser abdekantiert und das Harz mit der fünffachen Menge von $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$ in die Na^+ -Form überführt. Anschliessend wird mit Reinstwasser neutral gewaschen.

Die Säule wird mit einem Glaswollestopfen versehen. 5 mL Kationenaustauscherharz werden mit Reinstwasser aufgeschlämmt und luftblasenfrei in die Säule eingefüllt (die Füllhöhe beträgt ca. 100 mm). Man spült mit 20 mL Reinstwasser und belässt den Wasserspiegel oberhalb der Packung stets bei 2...3 mm. Das Harz wird nach Gebrauch verworfen.

2.7.3.2 Unpolares Adsorberharz

Die Säule wird mit einem Glaswollestopfen versehen. 5 mL Adsorberharz werden mit Methanol aufgeschlämmt und luftblasenfrei in die Säule eingefüllt. Man spült mit 10 mL Methanol und anschliessend mit 20 mL Reinstwasser und belässt den Wasserspiegel oberhalb der Packung stets bei 2...3 mm. Das Adsorberharz wird nach Gebrauch verworfen.

2.7.4 Probenahme und Probenvorbereitung

Die Wasserprobe wird durch Zugabe von $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ auf einen pH-Wert von 2.0 eingestellt (meist genügt der Zusatz von 1 mL HNO_3 pro Liter Abwasser). Ungelöste Bestandteile werden durch Filtration durch ein Membranfilter (Porenweite $0.45 \mu\text{m}$) aus der Probe entfernt. Die so stabilisierte Probe ist im Kühlschrank bei 4°C ca. 1 Woche haltbar.

In 100 mL der vorbereiteten Wasserprobe werden 20 g KNO_3 gelöst. Diese Lösung wird mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 5 mL/min über das Adsorberharz gegeben. Die ersten 20 mL werden verworfen, die restlichen 80 mL gibt man über den Kationenaustauscher (ebenfalls mit 5 mL/min). Auch hier werden die ersten 20 mL verworfen, so dass noch 60 mL Probe für die polarographische Analyse zur Verfügung stehen.

2.7.5 Analyse

Ins Polarographiegefäß pipettiert man 10 mL Probelösung, gibt ca. 400 mg Ascorbinsäure zu und entlüftet 5 min mit Stickstoff. Anschliessend wird das DP-Polarogramm zwischen +0.1 V und -0.6 V aufgenommen. Dabei dürfen bei den Peakpotentialen von Bi/NTA (ca. -0.23 V) und Bi/EDTA (ca. -0.44 V) keine Peaks auftreten.

Nun werden 25 µL Bi(III)-nitrat-Lösung (bei höheren Gehalten entsprechend mehr) zugesetzt und 5 min mit Stickstoff entlüftet. Unter den gleichen Bedingungen wie oben wird erneut ein DP-Polarogramm aufgenommen. Der bei ca. +0.02 V auftretende Bi-Peak sollte etwa doppelt so gross sein, wie die Peaks der entsprechenden EDTA- bzw. NTA-Komplexe. Ist dies nicht der Fall, muss mehr Bi(III)-nitrat-Lösung zugesetzt werden.

Die Ermittlung der NTA- und/oder EDTA-Konzentrationen erfolgt durch Standardadditionen der entsprechenden Standardlösungen.

Working electrode	DME	Start potential	+0.1 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-0.6 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	10 s	Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Bi-NTA	ca. -0.22 V
Pulse time	0.04 s	Peak potential Bi-EDTA	ca. -0.44 V

2.7.6 Bemerkungen

Um Fehler bei der Probenvorbereitung auszuschliessen, ist für jede Messreihe die Wiederfindungsrate W zu bestimmen. Dazu werden 100 mL NTA- bzw. EDTA-Standardlösung dem gesamten Analysengang (inklusive der Harze) unterworfen. Die Wiederfindungsrate muss > 90% sein und ist bei der Gehaltsberechnung entsprechend zu berücksichtigen. Liegt die Wiederfindungsrate bei < 90%, ist die Qualität des Kationenaustauschers zu überprüfen. Es gelten die folgenden Berechnungen:

$$W \text{ in } \% = A \times 100 / B$$

A = mg/L NTA bzw. EDTA gefunden

B = mg/L NTA bzw. EDTA vorgegeben

Und die Berechnung des Analysenergebnisses unter Berücksichtigung von W :

$$D = C \times 100 / W$$

C = mg/L NTA bzw. EDTA gefunden

D = mg/L NTA bzw. EDTA korrigiert

2.8 Zinn

2.8.1 Reagenzien

Alle verwendeten Reagenzien sollten von grösstmöglicher Reinheit sein. Es sollte nur Reinstwasser verwendet werden.

- Grundelektrolyt: Citrat-/Oxalat-/Salzsäure-Puffer
In ca. 600 mL Reinstwasser werden 29.4 g Trinatriumcitrat Dihydrat (CAS 6132-04-03), 12.6 g Oxalsäure Dihydrat (CAS 6153-56-6) und 21.2 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ gelöst. Man füllt mit Reinstwasser auf 1 Liter auf und mischt.
- CTAB-Lösung: $c(\text{CTAB}) = 0.005 \text{ mol/L}$
182 mg Cetyl-(Hexadexyl) trimethylammoniumbromid (CAS 57-09-0) werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 100 mL aufgefüllt und gemischt.
- Standard: $\beta(\text{Sn}^{2+}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Sn}) = 10 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 0.5 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ und 1.0 mL $\beta(\text{Sn}^{2+}) = 1 \text{ g/L}$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

2.8.2 Analyse

Im Polarographiegefäss werden 5.0 mL Probenaufschluss mit 5 mL Grundlösung versetzt. Man gibt 50 μL CTAB-Lösung zu, entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Inversvoltammogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	-0.80 V
Mode	DP	End potential	-0.30 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.006 V
Deposition potential	-0.75 V	Voltage step time	0.1 s
Deposition time	180 s	Sweep rate	0.06 V/s
Equilibrium time	5 s	Peak potential Sn	ca. -0.51 V
Pulse amplitude	0.05 V		

Der Sn-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

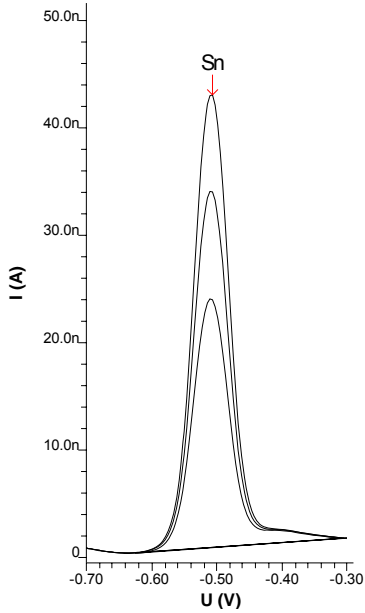


Abb. 3 Bestimmung von 235 $\mu\text{g/L}$ Sn in Abwasser mit ASV (anodic stripping voltammetry).

3 Galvanische Bäder

3.1 Allgemeines

Die Bestimmung der Hauptbestandteile galvanischer Bäder ist im «Plate PAC 6.6044.00X» (Plating Baths Potentiometric Analysis Collection) ausführlich beschrieben. Sie finden darin 76 ausgewählte und erprobte Titrationsmethoden, die neben hoher Präzision auch eine routinemässige Badkontrolle erlauben.

Für Nebenbestandteile oder Verunreinigungen sind titrimetrische Methoden meist weniger geeignet, da in der Regel zu zeitraubende Probenvorbereitungsschritte nötig sind. Hier haben wir ein typisches Anwendungsgebiet der Voltammetrie. Während in vielen Bädern direkt oder nach Verdünnung voltammetrisch analysiert werden kann, muss in einigen Bädern, besonders in **cyanidischen** vorher aufgeschlossen werden. Dazu verwendet man meist Säureaufschlüsse, die wegen des **Auftretens toxischer Gase im Abzug durchzuführen sind**.

Die für die Analysen verwendeten Reagenzien sollen von höchster Reinheit sein. Es sollte nur Reinstwasser verwendet werden.

Galvanische Bäder können je nach Verwendungszweck sehr verschiedene Zusammensetzungen aufweisen. Deshalb sind zu Beginn der Unterkapitel einige davon aufgeführt. Dabei kann es sich jedoch nur um eine Auswahl handeln. Möglicherweise sind die angeführten Analysenmethoden nicht für alle Badtypen geeignet oder müssen leicht modifiziert werden.

3.2 Silberbäder

Bad-Typ	Hauptbestandteile	Nebenbestandteile/ Verunreinigungen	Organische Additive
Glanzbäder	Ag, AgCN, KCN, K ₂ CO ₃	Cu, Co, Cr, Fe, Ni, Sb, Se	Sulfonate
High-speed-Bäder	Ag, AgCN, KCN, K ₂ CO ₃ , KNO ₃ , KOH	Cu, Co, Cr, Fe, Ni, Sb, Se	Sulfonate
Stromlose Bäder	AgNO ₃ , NH ₃ , Na ₂ S ₂ O ₃		

3.2.1 Probenvorbereitung

Cyanid stört die voltammetrische Bestimmung der Metallionen und muss aus der Probelösung entfernt werden. Für **Fe, Co, Cr, Cu, Ni und Se** wird wie folgt vorgegangen:

Im Abzug arbeiten, es bildet sich giftiges HCN!

In einen Kjeldahlkolben werden 2.0 mL Badprobe eingemessen. Dann versetzt man tropfenweise (Vorsicht, heftige Reaktion – **im Abzug arbeiten!!**) mit 2 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ und erwärmt zum Sieden, bis sich der Niederschlag gelöst hat. Man gibt 10 mL Reinstwasser zu, erhitzt nochmals zum Sieden und lässt abkühlen. Dann überführt man mit Reinstwasser quantitativ in einen 50-mL-Messkolben, füllt damit zur Marke auf und mischt.

Für **Sb** gilt das folgende Vorgehen:

In einen Kjeldahlkolben werden 5.0 mL Badprobe eingemessen. Dann versetzt man vorsichtig (heftige Reaktion – **im Abzug arbeiten!!**) mit 10 mL $w(\text{HCl}) = 17\%$ und erwärmt zum Sieden. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 25 mL Reinstwasser, filtriert durch ein Papierfilter in einen 100-mL-Messkolben, spült mit Reinstwasser nach, füllt damit zur Marke auf und mischt.

3.2.2 Antimon(III)

3.2.2.1 Reagenzien

- Grundlektrolyt: $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$
- Standard: $\beta(\text{Sb}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Sb}) = 10 \text{ mg/L}$
In einem 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser vorgelegt. Man gibt je 1.0 mL $\beta(\text{Sb}) = 1 \text{ g/L}$ und $w(\text{HCl}) = 30\%$ zu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt. Diese Lösung ist wöchentlich frisch anzusetzen.

3.2.2.2 Analyse

Ins Polarographiegefäß gibt man 10 mL Grundlektrolyt und 5.0 mL aufgeschlossene Probelösung (entspricht 0.25 mL Originalbad). Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschließend das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	-0.3 V
Mode	DP	End potential	-0.07 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.006 V
Deposition potential	-0.3 V	Voltage step time	0.6 s
Deposition time	60 s	Sweep rate	0.01 V/s
Equilibration time	5 s	Peak potential Sb	ca. -0.13 V
Pulse amplitude	0.01 V		

Der Sb-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.2.3 Chrom

3.2.3.1 Reagenzien

- Grundelektrolyt:
1.64 g Natriumacetat, 1.96 g Dinatrium Diethylentriaminpentaacetat (DTPA; CAS 87095-89-4) und 21.3 g NaNO₃ werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 100 mL aufgefüllt und gemischt.
- Cr(VI)-Standardlösung: $\beta(\text{Cr}^{6+}) = 100 \text{ mg/L}$
In einem 100-mL-Messkolben werden 10.0 mL $\beta(\text{Cr}^{6+}) = 1 \text{ g/L}$ (gebrauchsfertig im Handel erhältlich) mit Reinstwasser zur Marke aufgefüllt und gemischt.
- Cr(VI)-Standardlösung: $\beta(\text{Cr}^{6+}) = 0.02 \text{ mg/L}$
In einem 100-mL-Messkolben werden 2.0 mL $\beta(\text{Cr}^{6+}) = 100 \text{ mg/L}$ mit Reinstwasser zur Marke aufgefüllt und gemischt. Davon werden 1.0 mL in einem zweiten 100-mL-Messkolben mit Reinstwasser zur Marke aufgefüllt und gemischt. Beide Verdünnungen sind täglich frisch herzustellen.

3.2.3.2 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 5.0 mL aufgeschlossene Probelösung (entspricht 0.2 mL Originalbad) und je 5 mL Grundelektrolyt und Reinstwasser. Der pH-Wert der Mischung wird mit NaOH auf 6.8 ± 0.1 eingestellt, mit Stickstoff entlüftet und anschliessend das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen aufgenommen:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	-1.0 V
Mode	DP	End potential	-1.45 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.01 V
Deposition potential	-1.0 V	Voltage step time	0.3 s
Deposition time	60 s	Sweep rate	0.033 V/s
Equilibration time	5 s	Peak potential Cr	ca. -1.25 V
Pulse amplitude	0.05 V		

Um den Cr-Gehalt zu ermitteln, wird zweimal mit je 100 μL $\beta(\text{Cr}^{6+}) = 0.1 \text{ mg/L}$ aufgestockt. Ein Chemikalienblindwert wird ebenfalls bestimmt und bei der Berechnung des Resultats berücksichtigt.

3.2.4 Cobalt und/oder Nickel

3.2.4.1 Reagenzien

- Grundelektrolyt: $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ -Puffer
Zu ca. 300 mL Reinstwasser werden unter Rühren 53 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ und 112.5 mL $w(\text{NH}_3) = 25\%$ gegeben. Nach dem Abkühlen wird mit Reinstwasser auf 500 mL aufgefüllt und gemischt.
- Ammoniak: $w(\text{NH}_3) = 25\%$
- Dimethylglyoxim, Na-Salz: (CAS 75006-64-3)
0.15 g DMG- Na_2 werden in 5 mL Reinstwasser gelöst. Diese Lösung ist jeden zweiten Tag frisch anzusetzen.
- Standards: $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ (Me = Ni, Co)
Diese sind gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösungen: $\beta(\text{Me}) = 10 \text{ mg/L}$
In einem 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser vorgelegt. Man gibt 1.0 mL $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.1 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ zu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.2.4.2 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10 mL Reinstwasser, 0.1...1.0 mL der aufgeschlossenen Probelösung (entsprechend 4...40 µL Originalbad) und 0.5 mL Grundelektrolyt. Man stellt den pH-Wert der Mischung mit Ammoniak auf 8.5 bis 9 ein, gibt 100 µL DMG-Lösung zu und entlüftet mit Stickstoff. Anschliessend wird das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen aufgenommen:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	-0.7 V
Mode	DP	End potential	-1.15 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.004 V
Deposition potential	-0.7 V	Voltage step time	0.1 s
Deposition time	30 s	Sweep rate	0.04 V/s
Equilibration time	10 s	Peak potential Ni	ca. -0.95 V
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Co	ca. -1.07 V

Die Metallgehalte werden nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.2.4.3 Bemerkungen

Nach dieser Methode können noch sehr kleine Co- bzw. Ni-Gehalte bestimmt werden. Auf der anderen Seite ist der Bestimmungsbereich auch nach oben begrenzt. Es sollten inklusive Aufstockungen nicht mehr als 100 µg/L Co oder Ni vorhanden sein, da sonst die Oberfläche der HMDE durch den angereicherten DMG-Komplex überladen wird.

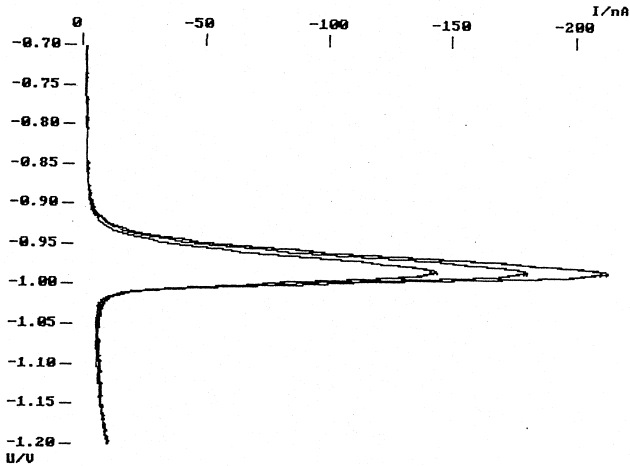


Abb. 4 Bestimmung von 25.5 mg/L Ni in einem Ag-Bad mit AdSV (adsorptive stripping voltammetry)

3.2.5 Kupfer und Eisen

3.2.5.1 Reagenzien

- Pipes-Puffer:
6.05 g Piperazin-1,4-bis-2-ethansulfonsäure (CAS 5625-37-6) werden in 1 mL $w(\text{NaOH}) = 30\%$ und 7 mL Reinstwasser gelöst. Man stellt den pH-Wert mit $w(\text{NH}_3) = 25\%$ auf 7.0 ein, füllt mit Reinstwasser auf 20 mL auf und mischt.
- Catechol: 1,2-Dihydroxybenzol (Brenzkatechin; CAS 120-80-9)
Wird vor Gebrauch durch Sublimation gereinigt.
- Ammoniak: $w(\text{NH}_3) = 10\%$
- Standards: $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ (Me = Cu^{2+} und Fe^{3+})
Diese sind gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösungen: $\beta(\text{Me}) = 10 \text{ mg/L}$
In einem 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser vorgelegt. Man gibt 1.0 mL $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.1 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ zu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.2.5.2 Analyse

Ins Polarographiergefäss gibt man 10 mL Reinstwasser und 100 μL aufgeschlossene Probelösung (entspricht 4 μL Originalbad) und entlüftet für 3 min mit Stickstoff. Dann gibt man einige Kristalle Catechol und 0.2 mL Pipes-Puffer zu und stellt den pH-Wert mit Ammoniak auf 7.0 ein. Man entlüftet erneut mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	0 V
Mode	DP	End potential	-0.5 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.006 V
Deposition potential	0 V	Voltage step time	0.3 s
Deposition time	60 s	Sweep rate	0.02 V/s
Equilibration time	5 s	Peak potential Cu	ca. -0.17 V
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Fe	ca. -0.325 V

Die Metallgehalte werden nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.2.5.3 Bemerkungen

Soll nur Cu – besonders, wenn es in der Badprobe in grösseren Anteilen vorhanden ist – bestimmt werden, kann dies durch DP-Polarographie erfolgen. Dazu werden in einem Becherglas 10.0 mL aufgeschlossene Badprobe unter Rühren mit 0.5 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ versetzt. Man filtriert durch ein Papierfilter ins Polarographiergefäss, spült mit Reinstwasser nach und stellt den pH-Wert der Mischung mit $w(\text{NH}_3) = 25\%$ auf 9 bis 9.5 ein. Nach dem Entlüften mit Stickstoff wird das DP-Polarogramm an der DME zwischen -0.1 V und -0.6 V aufgenommen. Peak-potentiale: Cu bei ca. -0.2 V und Fe bei ca. -0.46 V.

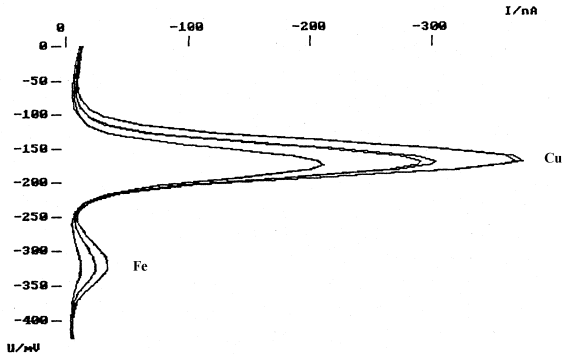


Abb. 5 Bestimmung von 31.6 mg/L Cu und 162 µg/L Fe in einem Ag-Bad mit AdSV (adsorptive stripping voltammetry)

3.2.6 Selen

3.2.6.1 Reagenzien

- Na₂EDTA: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ (CAS 6381-92-6)
3.7 g Na₂EDTA x 2 H₂O werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 100 mL aufgefüllt und gemischt.
- Ammoniumsulfat: (NH₄)₂SO₄ (CAS 7783-20-2)
- Kupfersulfat-Lösung: $c(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$
2.5 g CuSO₄ x 5 H₂O werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 100 mL aufgefüllt und gemischt.
- Schwefelsäure: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Se(IV)-Standard: $\beta(\text{Se}^{4+}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Se(IV)-Standardlösung: $\beta(\text{Se}^{4+}) = 1 \text{ mg/L}$
In einem 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser vorgelegt. Man gibt 100 µL $\beta(\text{Se}^{4+}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.1 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ zu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt. Diese Lösung muss täglich frisch angesetzt werden.

3.2.6.2 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10 mL Reinstwasser, 1 mL Na₂EDTA, 1 g (NH₄)₂SO₄, 1 mL CuSO₄ und 100 µL aufgeschlossene Probelösung (entspricht 4 µL Originalbad). Man stellt den pH-Wert der Mischung mit H₂SO₄ auf 2.2 ein, entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschließend das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	-0.45 V
Mode	DP	End potential	-0.75 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.006 V
Deposition potential	-0.4 V	Voltage step time	0.3 s
Deposition time	30 s	Sweep rate	0.02 V/s
Equilibration time	5 s	Peak potential Se(IV)	ca. -0.63 V
Pulse amplitude	0.05 V		

Der Se-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.2.6.3 Bemerkungen

Nur Se(IV) ist voltammetrisch aktiv. Eventuell muss durch den HNO₃-Aufschluss gebildetes Se(VI) vor der Bestimmung reduziert werden.

3.3 Goldbäder

Bad-Typ	Hauptbestandteile	Nebenbestandteile/ Verunreinigungen	Organische Additive
Alkalische Cyanidbäder	$\text{KAu}(\text{CN})_2$, KCN, K_2CO_3 , K_2HPO_4	Co, Cu, Fe, In, Ni, Pb, Sn, Zn	
Saure Cyanidbäder	$\text{KAu}(\text{CN})_2$, CoSO_4 , Citronensäure, pH = 3.6...4.7	Cu, Fe, In, Ni, Pb, Sn, Zn	
Gepufferte Citratbäder	$\text{KAu}(\text{CN})_2$, $\text{K}_2\text{H-Citrat}$	Fe, Zn	
Gepufferte Phosphatbäder	$\text{KAu}(\text{CN})_2$, KH_2PO_4 , K_2HPO_4	Fe, Zn	
Cyanidfreie Bäder	$\text{NaAuCl}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaH_2PO_4 , Ti_2SO_4	Cu, Ni, Pb, Zn	
Stromlose Bäder	$\text{KAu}(\text{CN})_2$, Au(I), Au(III), KCN, KOH, KBH_4 oder Dimethylaminboran oder Hypophosphit oder Hydrazin oder Hydroxylamin	Pb, Tl,	Ethylenglycol Monoethylether, EDTA, NTA, Thioharnstoff

3.3.1 Probenvorbereitung

Cyanid stört die voltammetrische Bestimmung der Metallionen und muss aus der Probelösung entfernt werden. Der **Aufschluss** richtet sich nach den zu bestimmenden Metallionen und muss immer – **da giftige HCN entweicht – im Abzug durchgeführt werden!** Die Aufschlussmethoden sind unter den einzelnen Metallionen aufgeführt.

3.3.2 Gold(I)

3.3.2.1 Probenvorbereitung

Es ist keine Probenvorbereitung notwendig.

3.3.2.2 Reagenzien

- Grundelektrolyt: KOH/EDTA, $c = 1 \text{ mol/L}$ bzw. 0.05 mol/L
In ca. 300 mL Reinstwasser werden 7.31 g EDTA (CAS 60-00-4) und 28.1 g KOH (CAS 1310-58-3) unter Rühren gelöst, nach dem Abkühlen mit Reinstwasser auf 500 mL aufgefüllt und gemischt.
- Standardlösung: $\text{KAu}(\text{CN})_2$, $\beta(\text{Au}^+) = 2 \text{ g/L}$
0.1463 g $\text{KAu}(\text{CN})_2$ und 0.5 g KCN werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 50 mL aufgefüllt und gemischt.

3.3.2.3 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 15 mL Grundelektrolyt und 150 μL bis 300 μL Badprobe. Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	DME	Start potential	-0.9 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-1.8 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.8 s
Equilibrium time	30 s	Sweep rate	0.0074 V/s
Pulse amplitude	0.05 V	Peakpotential Au(I)	-1.1 V
Pulse time	0.04 s		

Der Au(I)-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

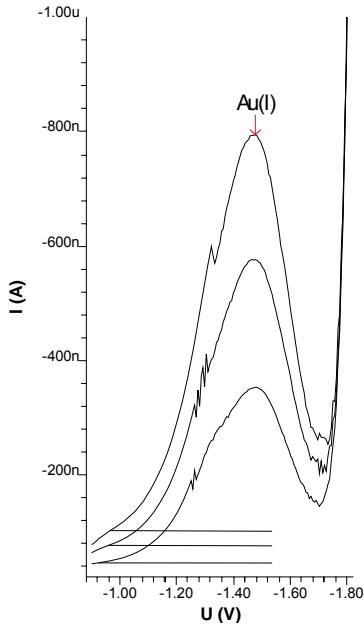


Abb. 6 Polarographische Bestimmung von 2 g/L Au(I) in einem Au-Bad.

3.3.3 Cobalt und/oder Nickel

3.3.3.1 Probenvorbereitung

Im Abzug arbeiten!

In einen Kjeldahlkolben gibt man 0.5 mL Badprobe und ca. 10 mL Reinstwasser. Dann versetzt man vorsichtig mit 6 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$, erwärmt und kocht für ca. 1 min. Nach dem Abkühlen spült man mit Reinstwasser quantitativ in einen 100-mL-Messkolben, füllt damit zur Marke auf und mischt.

3.3.3.2 Reagenzien

- Grundelektrolyt: $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ -Puffer
Zu ca. 300 mL Reinstwasser werden unter Rühren 53 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ und 112.5 mL $w(\text{NH}_3) = 25\%$ gegeben. Nach dem Abkühlen wird mit Reinstwasser auf 500 mL aufgefüllt und gemischt.
- Dimethylglyoxim, Na-Salz: (CAS 75006-64-3)
0.15 g DMG- Na_2 werden in 5 mL Reinstwasser gelöst. Diese Lösung ist jeden zweiten Tag frisch anzusetzen.
- Standards: $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ (Me = Ni und Co)
Diese sind gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösungen: $\beta(\text{Me}) = 50 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 5.0 mL $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ und 1 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.3.3.3 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10.0 mL der vorbereiteten Probelösung (entsprechen 50 μL Originalbad) und 2 mL Grundelektrolyt. Nach Zusatz von 100 μL DMG-Lösung wird mit Stickstoff entlüftet und anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen aufgenommen:

Working electrode	DME	Start potential	-0.8 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-1.25 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	3 s	Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Ni	ca. -0.95 V
Pulse time	0.04 s	Peak potential Co	ca. -1.1 V

Die Ni- bzw. Co-Gehalte werden nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

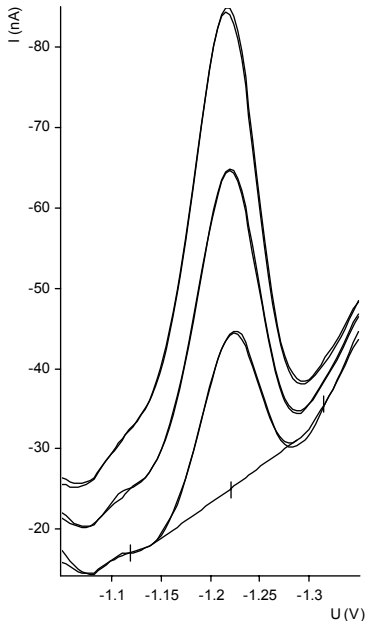


Abb. 7 Polarographische Bestimmung von 257.7 mg/L Co in einem Au-Bad.

3.3.4 Kupfer

3.3.4.1 Reagenzien

- Grundelektrolyt: Ammoniumcitrat (CAS 3458-72-8)
61 g Citronensäure Triammoniumsalz werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 250 mL aufgefüllt und gemischt.
- Standard: $\beta(\text{Cu}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Cu}) = 50 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen.
Man gibt 5.0 mL $\beta(\text{Cu}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.1 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ zu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.3.4.2 Probenvorbereitung und Analyse

Probenvorbereitung im Abzug durchführen!

In einen Kjeldahlkolben gibt man 20.0 mL Badprobe und versetzt diese vorsichtig mit 1 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ und 2 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$. Man erwärmt und kocht für ca. 5 min. Nach dem Abkühlen gibt man 20 mL Reinstwasser und 5 mL Grundelektrolyt zu, erwärmt zum Sieden und lässt abkühlen. Dann filtriert man durch ein Papierfilter in einen 100-mL-Messkolben, spült mit Reinstwasser nach, füllt damit zur Marke auf und mischt.

Ins Polarographiergefäß gibt man 10.0 mL der vorbereiteten Probelösung (entspricht 2 mL Originalbad), entlüftet mit Stickstoff und nimmt das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	DME	Start potential	+0.1 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-0.2 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	3 s	Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Cu	ca. 0.05 V
Pulse time	0.04 s		

Der Cu-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.3.5 Eisen

3.3.5.1 Probenvorbereitung

Im Abzug arbeiten!

In einen Kjeldahlkolben gibt man 10.0 mL Badprobe und 10 mL Reinstwasser. Dann versetzt man vorsichtig mit 1 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ und 2 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$, erwärmt und kocht für ca. 5 min. Nach dem Abkühlen filtriert man durch ein Papierfilter in einen 50-mL-Messkolben, spült mit Reinstwasser nach, füllt damit zur Marke auf und mischt.

3.3.5.2 Reagenzien

- Sulfosalicylsäurelösung (CAS 5965-83-3)
10.17 g 5-Sulfosalicylsäure Dihydrat werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 100 mL aufgefüllt und gemischt.
- Phosphorsäure: $w(\text{H}_3\text{PO}_4) = 85\%$
- Ammoniak: $w(\text{NH}_3) = 25\%$
- Standard: $\beta(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Fe}^{3+}) = 50 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen.
Man gibt 5.0 mL $\beta(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.1 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.3.5.3 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 5.0 mL der vorbereiteten Probelösung (entspricht 1 mL Originalbad). Nach Zugabe von 0.2 mL H_3PO_4 und 5 mL Sulfosalicylsäurelösung stellt man den pH-Wert mit Ammoniak auf 9.5 ein, entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	DME	Start potential	-1.3 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-1.6 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	3 s	Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential	ca. -1.48 V
Pulse time	0.04 s		

Der Fe-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.3.6 Indium

3.3.6.1 Reagenzien

- Grundelektrolyt:
30 g Glucose (CAS 14431-43-7) werden in 720 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ gelöst, mit Reinstwasser auf 1 Liter aufgefüllt und gemischt.
- Methylrotlösung:
0.1 g Methylrot (CAS 493-52-7) werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 100 mL aufgefüllt und gemischt.
- In(III)-Standard: $\beta(\text{In}^{3+}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- In(III)-Standardlösung: $\beta(\text{In}^{3+}) = 50 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 5.0 mL $\beta(\text{In}^{3+}) = 1 \text{ g/L}$ und 1 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ zu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.3.6.2 Probenvorbereitung

Im Abzug arbeiten!

Unter Rühren werden im Becherglas 5.0 mL Badprobe mit 20 mL Grundelektrolyt und 0.2 mL Methylrotlösung versetzt. Nach Zugabe von 50 mL Reinstwasser wird für 5 min Stickstoff durch die Lösung geblasen, um das Cyanid zu entfernen. Dann füllt man mit Reinstwasser auf 100 mL auf und mischt.

3.3.6.3 Analyse

10.0 mL der vorbereiteten Probelösung (entsprechen 0.5 mL Originalbad) werden ins Polarographiergefäß gegeben, mit Stickstoff entlüftet und anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen aufgenommen:

Working electrode	DME	Start potential	-0.35 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-0.75 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	3 s	Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential In	ca. -0.68 V
Pulse time	0.04 s		

Der In-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.3.7 Blei und Zinn

3.3.7.1 Reagenzien

- Grundelektrolyt:
29.5 g Trinatriumcitrat Dihydrat (CAS 6132-04-3), 12.6 g Oxalsäure Dihydrat (CAS 6153-56-6) und 25 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 1 Liter aufgefüllt und gemischt.
- CTAB-Lösung: $c(\text{CTAB}) = 0.005 \text{ mol/L}$
0.46 g Cetyltrimethylammoniumbromid (Hexadecyl-trimethylammoniumbromid; CAS 57-09-0) werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 250 mL aufgefüllt und gemischt.
- Standards: $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ (Me = Pb und Sn)
Diese sind gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösungen: $\beta(\text{Me}) = 10 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 1 mL Säure¹ und 1.0 mL $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ zu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.3.7.2 Probenvorbereitung und Analyse

Probenvorbereitung im Abzug durchführen!

Ins Polarographiergefäß werden 100 μL Badprobe eingemessen, erwärmt und zur Trockne eingedampft. Man setzt 200 μL $w(\text{HCl}) = 30\%$ und 10 mL Grundelektrolyt zu, erwärmt und kocht für 30 s. Nach Zugabe von weiteren 10 mL Grundelektrolyt lässt man abkühlen. Dann setzt man 200 μL CTAB-Lösung zu, entlüftet mit Stickstoff und nimmt das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	-0.8 V
Mode	DP	End potential	-0.2 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.004 V
Deposition potential	-0.8 V	Voltage step time	0.2 s
Deposition time	60 s	Sweep rate	0.02 V/s
Equilibration time	5 s	Peak potential Sn	ca. -0.54 V
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Pb	ca. -0.42 V

Die Pb- bzw. Sn-Gehalte werden nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

¹ Für Pb: $w(\text{HNO}_3) = 65\%$, für Sn: $w(\text{HCl}) = 30\%$.

3.3.8 Thallium

(In stromlosen Bädern ist keine Probenvorbereitung notwendig).

3.3.8.1 Reagenzien

- Standard: $\beta(\text{Tl}^+) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Tl}^+) = 5 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen.
Man gibt 0.50 mL $\beta(\text{Tl}^+) = 1 \text{ g/L}$ und 1 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.3.8.2 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10 mL Reinstwasser und 100 μL Badprobe. Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	-0.7 V
Mode	DP	End potential	-0.2 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.006 V
Deposition potential	-0.7 V	Voltage step time	0.2 s
Deposition time	30 s	Sweep rate	0.03 V/s
Equilibration time	5 s	Peak potential Tl(I)	ca. -0.46 V
Pulse amplitude	0.05 V		

Der Tl-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

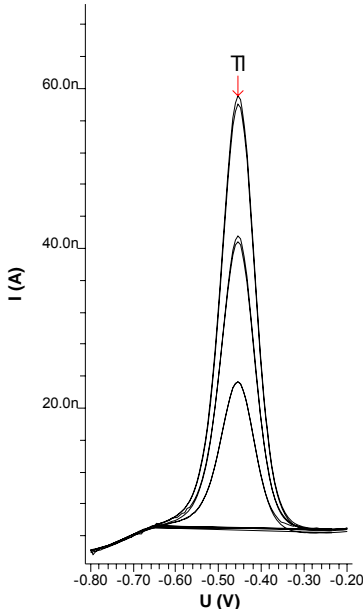


Abb. 8 Bestimmung von 5.1 mg/L Tl in einem Au-Bad mit ASV (anodic stripping voltammetry).

3.3.9 Zink

3.3.9.1 Probenvorbereitung

Im Abzug arbeiten!

In einen Kjeldahlkolben gibt man 5.0 mL Badprobe. Dann werden vorsichtig 6 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ zugesetzt. Man erwärmt und kocht für ca. 1 min. Der Kolbeninhalt wird nach dem Abkühlen mit Reinstwasser quantitativ in einen 100-mL-Messkolben gespült, damit zur Marke aufgefüllt und gemischt.

3.3.9.2 Reagenzien

- Grundelektrolyt: $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ -Puffer
In einem 1000-mL-Messkolben werden 53.5 g NH_4Cl und 68 mL $w(\text{NH}_3) = 25\%$ in Reinstwasser gelöst, damit zur Marke aufgefüllt und gemischt.
- Standard: $\beta(\text{Zn}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.

- Standardlösung: $\beta(\text{Zn}) = 50 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 5.0 mL $\beta(\text{Zn}) = 1 \text{ g/L}$ und 1 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ zu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.3.9.3 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10.0 mL vorbereitete Probelösung (entspricht 0.5 mL Badprobe) und versetzt mit 2 mL Grundelektrolyt. Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	DME	Start potential	-1.1 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-1.45 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	3 s	Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Zn	ca. -1.33 V
Pulse time	0.04 s		

Der Zn-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.3.10 NTA

3.3.10.1 Probenvorbereitung

Je nach zu erwartender NTA-Konzentration werden die Badproben mit Reinstwasser 1:100 bis 1:2000 verdünnt.

3.3.10.2 Reagenzien

- Ascorbinsäurelösung: $\beta(\text{Ascorbinsäure}) = 40 \text{ g/L}$
4 g L-Ascorbinsäure (CAS 50-81-7) werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 100 mL aufgefüllt und gemischt.
- Bi(III)-Lösung: $\beta(\text{Bi}^{3+}) = 2 \text{ g/L}$
0.465 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$ (CAS 10035-06-0) werden in einen 100-mL-Messkolben eingewogen und in 2.5 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ gelöst. Man füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

- Bi/NTA-Standard: $\beta(\text{NTA}) = 1 \text{ g/L}$
 - a) 0.254 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$ werden in 3 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ gelöst und mit Reinstwasser auf 40 mL verdünnt.
 - b) 100 mg Nitritotriessigsäure (NTA, CAS 139-13-9) werden in 2 mL $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$ gelöst und mit Reinstwasser auf 40 mL verdünnt.

Beide Lösungen werden unter Rühren zusammengegeben, nach dem Abkühlen mit Reinstwasser auf 100 mL verdünnt und gemischt. Der pH-Wert sollte ca. 0.7 sein. Dieser Standard ist ca. 1 Monat haltbar.

- Bi/NTA-Standardlösung: $\beta(\text{NTA}) = 100 \text{ mg/L}$
 Im 100-mL-Messkolben werden 10.0 mL Bi/NTA-Standard mit ca. 50 mL Reinstwasser verdünnt. Nach Zusatz von 15 mL $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/L}$ füllt man mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt. Diese Lösung ist ca. 1 Woche haltbar.

3.3.10.3 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10 mL Ascorbinsäurelösung, 100 μL verdünnte Probelösung und 50 $\mu\text{L}^2 \beta(\text{Bi}^{3+}) = 2 \text{ g/L}$.

Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	DME	Start potential	0.1 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-0.4 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	10 s	Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.05 V	Peakpotential Bi/NTA	-0.22 V
Pulse time	0.04 s	Peakpotential Bi(III)	0.02 V

Der NTA-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.3.10.4 Bemerkungen

Der Bi/NTA-Peak kann bei ca. -0.3 V eine Schulter aufweisen, die aber die Peakauswertung bei -0.22 V nicht stört.

Um sicher zu sein, dass sich alles NTA mit Bi(III) zum Komplex umgesetzt hat, sollte der Bi(III)-Peak bei 0.02 V etwa die doppelte Höhe des Bi/NTA-Peaks aufweisen. Ist dies nicht der Fall, muss entsprechend mehr Bi(III)-Lösung zugesetzt werden.

² Diese Zugabe richtet sich nach dem NTA-Gehalt, eventuell 75 μL zugeben.

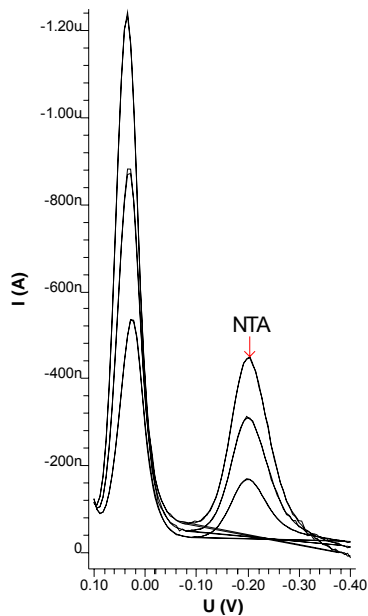


Abb. 9 Polarographische Bestimmung von 400 g/L NTA in einem Au-Bad.

3.4 Cadmiumbäder

Bad-Typ	Hauptbestandteile	Nebenbestandteile/ Verunreinigungen	Organische Additive
Alkalische Cyanidbäder	Cd, KCN, K ₂ CO ₃ , KOH	Cu, Fe, Ni, Pb, Sb	

3.4.1 Antimon(III)

3.4.1.1 Probenvorbereitung

Im Abzug arbeiten, es bildet sich giftiges HCN!

In einen Kjeldahlkolben werden 5.0 mL Badprobe eingemessen. Dann versetzt man vorsichtig (heftige Reaktion) mit 10 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ und erwärmt zum Sieden. Nach 3 min lässt man abkühlen, spült mit Reinstwasser in einen 100-mL-Messkolben, füllt damit zur Marke auf und mischt.

3.4.1.2 Reagenzien

- Grundelektrolyt: $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$
- Standard: $\beta(\text{Sb}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Sb}) = 10 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen.
Man gibt je 1.0 mL $\beta(\text{Sb}) = 1 \text{ g/L}$ und $w(\text{HCl}) = 30\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.4.1.3 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10 mL Reinstwasser und 10.0 mL vorbereitete Probelösung (entspricht 0.5 mL Badprobe). Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	-0.3 V
Mode	DP	End potential	-0.07 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.004 V
Deposition potential	-0.3 V	Voltage step time	0.2 s
Deposition time	60 s	Sweep rate	0.02 V/s
Equilibration time	5 s	Peak potential Sb(III)	ca. -0.13 V
Pulse amplitude	0.01 V		

Der Sb-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

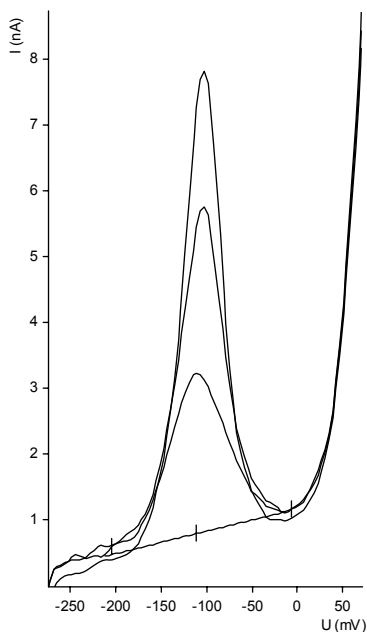


Abb. 10 Bestimmung von 4.9 $\mu\text{g/L}$ Sb(III) in einem Cd-Bad mit ASV (anodic stripping voltammetry).

3.4.2 Kupfer, Nickel und Zink

3.4.2.1 Probenvorbereitung

Im Abzug arbeiten, es bildet sich giftiges HCN!

In einen Kjeldahlkolben werden 2.0 mL Badprobe eingemessen und mit ca. 10 mL Reinstwasser verdünnt. Dann gibt man vorsichtig 2 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ dazu, erwärmt und engt bis zum Auftreten von SO_3 -Dämpfen ein. Nach dem Abkühlen spült man mit Reinstwasser in einen 100-mL-Messkolben, füllt damit zur Marke auf und mischt.

3.4.2.2 Reagenzien

- Grundelektrolyt: $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ -Puffer
Zu ca. 300 mL Reinstwasser werden unter Rühren 53 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ und 112.5 mL $w(\text{NH}_3) = 25\%$ gegeben. Nach dem Abkühlen füllt man mit Reinstwasser auf 500 mL auf und mischt.
- Dimethylglyoxim, Na-Salz: (CAS 75006-64-3)
0.15 g DMG- Na_2 werden in 5 mL Reinstwasser gelöst. Diese Lösung ist jeden zweiten Tag frisch anzusetzen.
- Standards: $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ (Me = Cu, Ni, Zn)
Diese sind gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösungen: $\beta(\text{Me}) = 50 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 5.0 mL $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ und 1 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ zu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.4.2.3 Analyse

Ins Polarographiergefäß werden 10.0 mL der vorbereiteten Probelösung (entspricht 0.2 mL Originalbad) und 5 mL Grundelektrolyt gegeben. Nach dem Zusatz von 100 μL DMG-Lösung wird mit Stickstoff entlüftet und anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen aufgenommen:

Working electrode	DME	End potential	-1.45 V
Stirrer speed	2000 rpm	Voltage step	0.006 V
Mode	DP	Voltage step time	0.6 s
Purge time	300 s	Sweep rate	0.01 V/s
Equilibration time	3 s	Peak potential Cu	ca. -0.25 V
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Ni	ca. -0.95 V
Pulse time	0.04 s	Peak potential Zn	ca. -1.33 V
Start potential	-0.1 V		

Die Metallgehalte werden nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.4.3 Eisen

3.4.3.1 Probenvorbereitung

Im Abzug arbeiten, es bildet sich giftiges HCN!

In einen Kjeldahlkolben werden 2.0 mL Badprobe eingemessen und mit ca. 10 mL Reinstwasser verdünnt. Dann gibt man vorsichtig 2 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ dazu, erwärmt und engt bis zum Auftreten von SO_3 -Dämpfen ein. Nach dem Abkühlen spült man mit Reinstwasser in einen 100-mL-Messkolben, füllt damit zur Marke auf und mischt.

3.4.3.2 Reagenzien

- Sulfosalicylsäurelösung: (CAS 5965-83-3)
10.17 g 5-Sulfosalicylsäure Dihydrat werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 100 mL aufgefüllt und gemischt.
- Phosphorsäure: $w(\text{H}_3\text{PO}_4) = 85\%$
- Ammoniak: $w(\text{NH}_3) = 25\%$
- Standard: $\beta(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Fe}^{3+}) = 50 \text{ mg/L}$
In einen 50-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 5.0 mL $\beta(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ g/L}$ und 1 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.4.3.3 Analyse

Ins Polarographiegefäß gibt man 10.0 mL der vorbereiteten Probelösung (entspricht 200 μL Originalbad). Nach Zugabe von 0.2 mL H_3PO_4 und 5 mL Sulfosalicylsäure stellt man den pH-Wert der Mischung mit Ammoniak auf 9.5 ein, entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	DME	Start potential	-1.3 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-1.6 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	3 s	Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Fe(III)	ca. -1.48 V
Pulse time	0.04 s		

Der Fe-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.4.4 Blei

3.4.4.1 Probenvorbereitung

Im Abzug arbeiten, es bildet sich giftiges HCN!

In einen Kjeldahlkolben werden 5.0 mL Badprobe eingemessen und mit ca. 10 mL Reinstwasser verdünnt. Dann gibt man vorsichtig 5 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ dazu, erwärmt und engt bis zum Auftreten von SO_3 -Dämpfen ein. Nach dem Abkühlen gibt man vorsichtig ca. 50 mL Reinstwasser und 5 g Ammoniumacetat (CAS 631-61-8) zu, erwärmt und kocht für ca. 5 min. Die abgekühlte Lösung wird mit Reinstwasser in einen 100-mL-Messkolben gespült, damit zur Marke aufgefüllt und gemischt.

3.4.4.2 Reagenzien

- Natronlauge: $w(\text{NaOH}) = 30\%$
- Standard: $\beta(\text{Pb}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Pb}) = 10 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 1.0 mL $\beta(\text{Pb}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.5 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.4.4.3 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10.0 mL der vorbereiteten Probelösung (entspricht 0.5 mL Originalbad) und stellt den pH-Wert mit Natronlauge auf 4...5 ein. Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschließend das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	-0.55 V
Mode	DP	End potential	-0.3 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.006 V
Deposition potential	-0.55 V	Voltage step time	0.2 s
Deposition time	60 s	Sweep rate	0.03 V/s
Equilibration time	5 s	Peak potential Pb	ca. -0.46 V
Pulse amplitude	0.05 V		

Der Pb-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.5 Cobaltbäder

Bad-Typ	Hauptbestandteile	Nebenbestandteile/ Verunreinigungen	Organische Additive
Sulfat-/Chlorid- bäder	CoSO ₄ , CoCl ₂ , H ₃ BO ₃	Ni, Pb, Zn	
Sulfamatbäder	Co(SO ₃ NH ₂) ₂ , Formamid	Ni, Pb, Zn	
Fluoroboratbäder	Co(BF ₄) ₂ , H ₃ BO ₃	Ni, Pb, Zn	
Stromlose Bäder	CoSO ₄ , (NiSO ₄), NaH ₂ PO ₂ , Na-citrat, (NH ₄) ₂ SO ₄ , Na- tartrat	Pb, Re, Zn	

3.5.1 Kupfer und Blei

3.5.1.1 Reagenzien

- Salzsäure: $w(\text{HCl}) = 30\%$
- Standards: $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ (Me = Cu, Pb)
Diese sind gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösungen: $\beta(\text{Me}) = 10 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen.
Man gibt 1.0 mL $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.5 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ dazu, füllt mit
Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.5.1.2 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10.0 mL Badprobe und 1 mL Salzsäure. Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschließend das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	-0.6 V
Mode	DP	End potential	-0.05 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.006 V
Deposition potential	-0.6 V	Voltage step time	0.2 s
Deposition time	30 s	Sweep rate	0.03 V/s
Equilibration time	5 s	Peak potential Cu	ca. -0.22 V
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Pb	ca. -0.44 V

Die Metallgehalte werden nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

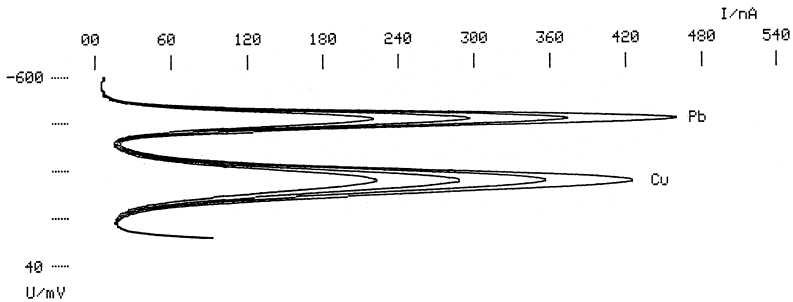


Abb. 11 Bestimmung von je 0.5 mg/L Cu und Pb in einem Co-Bad mit ASV (anodic stripping voltammetry).

3.5.2 Nickel

3.5.2.1 Reagenzien

- Grundelektrolyt: $c(\text{Pyridin}) = 0.5 \text{ mol/L}$
In einen 250-mL-Messkolben gibt man ca. 150 mL Reinstwasser und 20 mL Pyridin (CAS 110-86-1). Dann füllt man mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.
- Standard: $\beta(\text{Ni}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Ni}) = 50 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 5.0 mL $\beta(\text{Ni}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.5 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.5.2.2 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10 mL Reinstwasser, 5 mL Grundelektrolyt und 1.0 mL Badprobe. Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	DME	Start potential	-0.6 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-0.9 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	3 s	Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.01 V	Peak potential Ni	ca. -0.78 V
Pulse time	0.04 s		

Der Ni-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.5.3 Zink

3.5.3.1 Probenvorbereitung

In einem Becherglas werden zu ca. 50 mL Reinstwasser 5.0 mL Badprobe gegeben. Unter Rühren gibt man langsam 7 mL $w(\text{NaOH}) = 30\%$ dazu und lässt ca. 2 min unter Rühren reagieren. Man filtriert durch ein Papierfilter in einen 100-mL-Messkolben, spült das Becherglas und das Filter mit $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$ nach, füllt damit zur Marke auf und mischt.

3.5.3.2 Reagenzien

- Grundelektrolyt: $\text{NH}_3\text{-}/\text{NH}_4\text{Cl}$ -Puffer
Zu ca. 300 mL Reinstwasser werden unter Rühren 53 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ und 112.5 mL $w(\text{NH}_3) = 25\%$ gegeben. Nach dem Abkühlen füllt man mit Reinstwasser auf 500 mL auf und mischt.
- Standard: $\beta(\text{Zn}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Zn}) = 50 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 5.0 mL $\beta(\text{Zn}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.5 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.5.3.3 Analyse

Ins Polarographiegefäß gibt man 10.0 mL der vorbereiteten Probelösung (entsprechen 0.5 mL Originalbad) und 5 mL Grundelektrolyt. Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	DME	Start potential	-1.0 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-1.45 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	3 s	Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Zn	ca. -1.33 V
Pulse time	0.04 s		

Der Zn-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.6 Chrombäder

Bad-Typ	Hauptbestandteile	Nebenbestandteile/ Verunreinigungen	Organische Additive
Cr(VI)	CrO ₃ , H ₂ SO ₄	Chlorid, Cu, Fe, Ni, Se, Ti, Zn	
Cr(III)	NH ₄ -Cr(III)-oxalat		Methandisulfonsäure

3.6.1 Allgemeines

In den meisten Fällen stört die Anwesenheit von Cr(VI) die voltammetrische Bestimmung der anderen Spezies. Aus diesem Grund wird Cr(VI) zuerst zum Cr(III) reduziert. Das entsprechende Vorgehen wird unter den einzelnen Bestimmungen beschrieben.

3.6.2 Kupfer, Nickel und Zink

3.6.2.1 Probenvorbereitung

In einem Becherglas werden zu ca. 30 mL Reinstwasser 2.0 mL Badprobe und 0.5 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ gegeben. Dann gibt man 15 mL $w(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 5\%$ (CAS 7757-83-7) zu, erwärmt und kocht für 2 min. Nach dem Abkühlen spült man die Lösung mit Reinstwasser quantitativ in einen 100-mL-Messkolben, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.6.2.2 Reagenzien

- Grundelektrolyt: $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ -Puffer
Zu ca. 300 mL Reinstwasser werden unter Rühren 53 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ und 112.5 mL $w(\text{NH}_3) = 25\%$ gegeben. Nach dem Abkühlen wird mit Reinstwasser auf 500 mL aufgefüllt und gemischt.
- Dimethylglyoxim, Na-Salz: (CAS 75006-64-3)
0.15 g DMG- Na_2 werden in 5 mL Reinstwasser gelöst. Diese Lösung ist jeden zweiten Tag frisch anzusetzen.
- Standards: $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ (Me = Cu, Ni, Zn)
Diese sind gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösungen: $\beta(\text{Me}) = 50 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 5.0 mL $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.5 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.6.2.3 Analyse

Ins Polarographiergefäß werden 10.0 mL der vorbereiteten Probelösung (entsprechen 0.2 mL Originalbad) und 5 mL Grundelektrolyt gegeben. Nach Zusatz von 100 μL DMG-Lösung wird mit Stickstoff entlüftet und anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen aufgenommen:

Working electrode	DME	End potential	-1.45 V
Stirrer speed	2000 rpm	Voltage step	0.006 V
Mode	DP	Voltage step time	0.6 s
Purge time	300 s	Sweep rate	0.01 V/s
Equilibration time	3 s	Peak potential Cu	ca. -0.25 V
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Ni	ca. -0.95 V
Pulse time	0.04 s	Peak potential Zn	ca. -1.33 V
Start potential	-0.1 V		

Die Metallgehalte werden nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.6.3 Eisen

3.6.3.1 Probenvorbereitung

- Reduktionslösung: $c(\text{Oxalsäure}) = 0.5 \text{ mol/L}$
 $6.3 \text{ g } (\text{COOH})_2 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$ (CAS 6153-56-6) werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 100 mL aufgefüllt und gemischt.

In ein Becherglas gibt man 250 μL Badprobe und 25 mL Reduktionslösung. Man erwärmt langsam unter Rühren, bis die Farbe nach reingrün umschlägt und kocht noch für 1 min. Nach dem Abkühlen wird mit Reinstwasser im Messkolben auf 50 mL aufgefüllt und gemischt.

3.6.3.2 Reagenzien

- Grundelektrolyt:
 In einen 250-mL-Messkolben werden ca. 150 mL Reinstwasser eingemessen. Man löst darin 4.2 g KBrO_3 (CAS 7758-01-2), 4.3 g $\text{NaOH} \times \text{H}_2\text{O}$ (CAS 12200-64-5) und 1.86 g Triethanolamin (CAS 102-71-6). Dann füllt man mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.
- Standard: $\beta(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ g/L}$
 Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Fe}^{3+}) = 10 \text{ mg/L}$
 In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 1.0 mL $\beta(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.5 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.6.3.3 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 15 mL Reinstwasser, 5 mL Grundelektrolyt und 100 μL der vorbereiteten Probelösung (entspricht 5 μL Originalbad). Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	DME	Start potential	-0.7 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-1.3 V
Mode	DP	Voltage step	0.005 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.8 s
Equilibration time	5 s	Sweep rate	0.006 V/s
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Fe(III)	ca. -1.0 V
Pulse time	0.04 s		

Der Fe-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt. Mit Reinstwasser wird vom Grundelektrolyten ein Blindwert bestimmt und vom Resultat abgezogen.

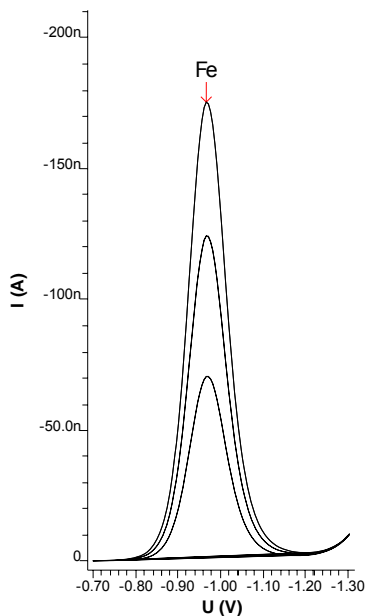


Abb. 12 Polarographische Bestimmung von 2.6 g/L Fe in einem Cr-Bad.

3.6.4 Selen

3.6.4.1 Probenvorbereitung

In einem Becherglas gibt man zu ca. 30 mL Reinstwasser 2.0 mL Badprobe und 0.5 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$. Dann werden 15 mL $w(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 5\%$ (CAS 7757-87-7) zugefügt, erwärmt und für 2 min gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit Reinstwasser quantitativ in einen 100-mL-Messkolben gespült, mit Reinstwasser zur Marke aufgefüllt und gemischt.

3.6.4.2 Reagenzien

- Grundelektrolyt: $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ -Puffer
Zu ca. 300 mL Reinstwasser werden unter Rühren 53 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ und 112.5 mL $w(\text{NH}_3) = 25\%$ gegeben. Nach dem Abkühlen wird mit Reinstwasser auf 500 mL aufgefüllt und gemischt.
- Standard: $\beta(\text{Se}^{4+}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Se}^{4+}) = 50 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 5.0 mL $\beta(\text{Se}^{4+}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.5 mL $w(\text{HNO}_3) 65\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.6.4.3 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10.0 mL der vorbereiteten Probelösung (entspricht 0.2 mL Originalbad) und 5 mL Grundelektrolyt. Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	DME	Start potential	-1.2 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-1.6 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	3 s	Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.01 V	Peak potential Se(IV)	ca. -1.4 V
Pulse time	0.04 s		

Der Se-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.6.5 Thallium

3.6.5.1 Probenvorbereitung

In einem Becherglas werden zu ca. 10 mL Reinstwasser 10.0 mL Badprobe und 0.5 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ gegeben. Unter Rühren versetzt man so lange mit Ascorbinsäure (CAS 50-81-7; Vitamin C), bis die Lösung klargrün erscheint (es darf für die Analyse nur Cr^{3+} vorliegen). Man spült die Lösung mit Reinstwasser quantitativ in einen 50-mL-Messkolben, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.6.5.2 Reagenzien

- Grundelektrolyt: Acetatpuffer
In einem 250-mL-Messkolben werden 9.6 g Ammoniumacetat (CAS 631-61-8) und 7.2 mL $w(\text{Essigsäure}) = 98\%$ (CAS 64-19-7) in ca. 150 mL Reinstwasser gelöst, damit zur Marke aufgefüllt und gemischt.
- Standard: $\beta(\text{Tl}^+) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Tl}^+) = 10 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 1.0 mL $\beta(\text{Tl}^+) = 1 \text{ g/L}$ und 0.5 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.6.5.3 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 5.0 mL der vorbereiteten Probelösung (entspricht 1 mL Originalbad), 5 mL Reinstwasser und 5 mL Grundelektrolyt. Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	-0.6 V
Mode	DP	End potential	-0.2 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.006 V
Deposition potential	-0.6 V	Voltage step time	0.2 s
Deposition time	60 s	Sweep rate	0.03 V/s
Equilibration time	5 s	Peak potential Tl(I)	ca. -0.45 V
Pulse amplitude	0.05 V		

Der Tl-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

Blei gibt unter den genannten Bedingungen ein Signal, das den Thalliumpeak überlagert und stört damit die Thalliumbestimmung. Wenn neben Thallium auch Blei in der Probe vorliegt, ist ein Zusatz von EDTA notwendig, um das Blei zu komplexieren. Ein Zusatz von 0.5 mL einer 0.1 mol/L EDTA- Na_2 -Lösung ist in der Regel ausreichend.

3.7 Kupferbäder

Bad-Typ	Hauptbestandteile	Nebenbestandteile/ Verunreinigungen	Organische Additive
Stromlos, A	CuSO ₄ , EDTA, Formaldehyd, Tetraethylammo- nium-hydroxid		
Stromlos, B	CuSO ₄ , EDTA, Glykolsäure		2,2'-Bipyridin
Stromlos, C	CuSO ₄ , NiSO ₄ , H ₃ BO ₃ , NaH ₂ PO ₂		Trinatriumcitrat, EDTA
Stromlos, D	CuSO ₄ , NaOH, Formaldehyd		Na-/K-tartrat Mercaptobenzothiazol
Sulfatbäder, saure	CuSO ₄ , H ₂ SO ₄	NaCl, Cd, As, Fe, Sb, Sn, Thioharnstoff	«Brightener, carrier, leveller, suppressor» ³
Fluoroborat- bäder, saure	Cu(BF ₄) ₂ , HBF ₄ , H ₃ BO ₃	As, Fe, Sb, Sn	«Brightener, carrier, leveller, suppressor» ⁴
Alkalische Cyanidbäder	CuCN, NaCN, (KCN), Na ₂ CO ₃ , NaOH, Na-K-tartrat	Ni, Pb, Se, Sn, Zn	Formaldehyd, Saccha- rin, Polyethylenglykol

3.8 Alkalische Kupferbäder

3.8.1 Allgemeines

In diesem Kapitel werden chemische, cyanidfreie Kupferbäder behandelt. Sollten cyanidhaltige Bäder analysiert werden, ist mit den nötigen Vorsichtsmassnahmen die Zerstörung der Cyanide durch einen Säureaufschluss nötig. Daran anschliessend könnten die Analysen, wie sie unter *Au-Bädern* beschrieben sind, durchgeführt werden.

³ Die meisten dieser Zusätze sind von den Badherstellern durch Patente geschützt. Das Spektrum umfasst einen grossen Bereich von Verbindungen, die für diese Zwecke eingesetzt werden, z.B. Gelatine, Polyethylenglykole, anionische Tenside, Mercaptoimidazol, Acrylamin- und Sulfoalkylsulfid-Verbindungen, alkylierte Polyalkylenimide.

⁴ Siehe vorherige Fussnote.

3.8.2 Cobalt und Nickel

3.8.2.1 Reagenzien

- Grundelektrolyt: $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ -Puffer
Zu ca. 300 mL Reinstwasser werden unter Rühren 53 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ und 112.5 mL $w(\text{NH}_3) = 25\%$ gegeben. Nach dem Abkühlen wird mit Reinstwasser auf 500 mL aufgefüllt und gemischt.
- Dimethylglyoxim, Na-Salz: (CAS 75006-64-3)
0.15 g DMG- Na_2 werden in 5 mL Reinstwasser gelöst. Diese Lösung ist jeden zweiten Tag frisch anzusetzen.
- Standards: $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ (Me = Co, Ni)
Diese sind gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösungen: $\beta(\text{Me}) = 10 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 1.0 mL $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.5 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.8.2.2 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10 mL Reinstwasser, 3 mL Grundelektrolyt und 100 μL Badprobe. Nach Zugabe von 100 μL DMG-Lösung entlüftet man mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	-0.7 V
Mode	DP	End potential	-1.2 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.004 V
Deposition potential	-0.7 V	Voltage step time	0.2 s
Deposition time	30 s	Sweep rate	0.02 V/s
Equilibration time	5 s	Peak potential Ni	ca. -0.95 V
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Co	ca. -1.07 V

Die Metallgehalte werden nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.8.2.3 Bemerkungen

Nach dieser Methode können noch sehr niedrige Co- bzw. Ni-Gehalte bestimmt werden. Auf der anderen Seite ist der Bestimmungsbereich auch nach oben begrenzt. Es sollten inklusive Aufstockungen nicht mehr als 100 µg/L Co oder Ni vorhanden sein, da sonst die Oberfläche der HMDE durch den angereicherten DMG-Komplex überladen wird.

3.8.3 Formaldehyd

3.8.3.1 Allgemeines

Formaldehyd lässt sich in alkalischer Lösung polarographisch zu Methanol reduzieren. Höhere Anteile an Natriumionen können zu Störungen führen, da diese gleich anschliessend reduziert werden.

3.8.3.2 Reagenzien

- Grundlektrolyt: LiOH/EDTA
9.15 g LiOH \times H₂O (CAS 1310-66-3) und 7.44 g Na₂EDTA \times 2 H₂O (CAS 6381-92-6) werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 1 Liter aufgefüllt und gemischt.
- Standardlösung: $\beta(\text{HCHO}) = 1 \text{ g/L}$
Ausgegangen wird von einer konzentrierten Formaldehydlösung (CAS 50-00-0) deren Gehalt titrimetrisch bestimmt wird. Beispiel: gefunden $w(\text{HCHO}) = 35.5\%$
In einen 250-mL-Messkolben werden ca. 200 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 0.65 mL Formaldehydlösung $w = 35.5\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

Titrationmethode

2...3 g Formaldehydlösung werden mit Reinstwasser auf 500 mL verdünnt und gemischt. 10.0 mL dieser Lösung werden mit 25.0 mL $c(\text{I}_2) = 0.05 \text{ mol/L}$ und 2 mL $c(\text{NaOH}) = 4 \text{ mol/L}$ versetzt, gemischt und für 5 min stehen gelassen. Dann gibt man 2 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ zu und titriert den Iodüberschuss mit $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ zurück. Ohne Formaldehyd wird der Blindwert der Iodlösung auf die gleiche Art bestimmt. Pt-Titrode 6.0431.100; 1 mL $c(\text{I}_2) = 0.05 \text{ mol/L}$ entspricht 1.501 mg HCHO.

3.8.3.3 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 5 mL Grundelektrolyt und 5.0 mL Badprobe. Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	DME	Start potential	-1.4 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-1.8 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	600 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	3 s	Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential HCHO	ca. -1.65 V
Pulse time	0.04 s		

Der Formaldehydgehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.8.4 Blei und Zinn

3.8.4.1 Reagenzien

- Grundelektrolyt:
29.5 g Trinatriumcitrat Dihydrat (CAS 6132-04-3), 12.6 g Oxalsäure Dihydrat (CAS 6153-56-6) und 25 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 1 Liter aufgefüllt und gemischt.
- CTAB-Lösung: $c(\text{CTAB}) = 0.005 \text{ mol/L}$
0.46 g Cetyltrimethylammoniumbromid (Hexadecyl-trimethylammoniumbromid; CAS 57-09-0) werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 250 mL aufgefüllt und gemischt.
- Salzsäure: $w(\text{HCl}) = 30\%$
- Standards: $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ (Me = Pb, Sn)
Diese sind gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösungen: $\beta(\text{Me}) = 10 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 1 mL Säure⁵ und 1.0 mL $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

⁵ Für Pb: $w(\text{HNO}_3) = 65\%$, für Sn: $w(\text{HCl}) = 30\%$.

3.8.4.2 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10 mL Grundelektrolyt, 200 μL $w(\text{HCl}) = 30\%$ und 100 μL Badprobe. Man erwärmt und kocht für 30 s. Nach Zugabe von weiteren 10 mL Grundelektrolyt lässt man abkühlen, setzt 200 μL CTAB-Lösung zu, entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	-0.8 V
Mode	DP	End potential	-0.2 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.006 V
Deposition potential	-0.8 V	Voltage step time	0.2 s
Deposition time	60 s	Sweep rate	0.03 V/s
Equilibration time	5 s	Peak potential Sn	ca. -0.54 V
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Pb	ca. -0.42 V

Die Pb- bzw. Sn-Gehalte werden nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.8.5 Selen

3.8.5.1 Probenvorbereitung

In einen Dreihalsrundkolben werden 25.0 mL Badprobe eingemessen und ein Rückflusskühler angeschlossen. Unter Umschwenken gibt man tropfenweise 3 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ zu, erwärmt und schwenkt von Zeit zu Zeit um, bis sich der weisse Niederschlag gelöst hat. Ist die Lösung schwarz gefärbt, wird so lange $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ zugesetzt, bis die Lösung klar ist. Man lässt abkühlen, spült den Kühleraufsatz mit Reinstwasser, erwärmt erneut und kocht für ca. 3 min. Nach dem Abkühlen wird der Kolbeninhalt mit Reinstwasser in ein Becherglas gespült und der pH-Wert mit $w(\text{NaOH}) = 30\%$ auf 7.0 gestellt. Man filtriert durch ein Papierfilter in einen 250-mL-Messkolben, spült mit Reinstwasser nach, füllt damit zur Marke auf und mischt.

3.8.5.2 Reagenzien

- Na₂EDTA: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
3.7 g Na₂EDTA × 2 H₂O (CAS 6381-92-6) werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 100 mL aufgefüllt und gemischt.
- Ammoniumsulfat: (NH₄)₂SO₄ (CAS 7783-20-2)
- Kupfersulfatlösung: $c(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$
2.5 g CuSO₄ × 5 H₂O (CAS 7758-99-8) werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 100 mL aufgefüllt und gemischt.
- Se(IV)-Standard: $\beta(\text{Se}^{4+}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Se(IV)-Standardlösung: $\beta(\text{Se}^{4+}) = 1 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 100 µL $\beta(\text{Se}^{4+}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.1 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt. Diese Lösung muss täglich frisch hergestellt werden.

3.8.5.3 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10.0 mL der vorbereiteten Probelösung (entspricht 1 mL Originalbad), je 1 mL CuSO₄- und Na₂EDTA-Lösung und 1 g (NH₄)₂SO₄. Man stellt den pH-Wert der Mischung mit H₂SO₄ auf 2.2 ein, entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	-0.45 V
Mode	DP	End potential	-0.75 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.006 V
Deposition potential	-0.4 V	Voltage step time	0.2 s
Deposition time	30 s	Sweep rate	0.03 V/s
Equilibration time	5 s	Peak potential Se(IV)	ca. -0.63 V
Pulse amplitude	0.05 V		

Der Se-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

Beim HNO₃-Aufschluss wird Se(IV) meist zu voltammetrisch inaktivem Se(VI) oxidiert. Es muss daher vor der Bestimmung zu Se(IV) reduziert werden.

3.8.6 Zink

3.8.6.1 Reagenzien

- Grundelektrolyt: Acetatpuffer
In einem 250-mL-Messkolben werden 9.6 g Ammoniumacetat (CAS 631-61-8) und 7.2 mL $w(\text{Essigsäure}) = 98\%$ (CAS 64-19-7) in ca. 150 mL Reinstwasser gelöst, damit zur Marke aufgefüllt und gemischt.
- Essigsäure: $w(\text{CH}_3\text{COOH}) = 98\%$
- Natronlauge: $w(\text{NaOH}) = 30\%$
- Standard: $\beta(\text{Zn}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Zn}) = 10 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 1.0 mL $\beta(\text{Zn}) = 1 \text{ g/L}$ und 1 mL $w(\text{CH}_3\text{COOH}) = 98\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.8.6.2 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10 mL Reinstwasser und 100 μL Badprobe. Nach Zugabe von 1 mL Grundelektrolyt stellt man den pH-Wert mit Essigsäure oder Natronlauge (hängt von der Badzusammensetzung ab) auf 5.0 ein, entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	-1.2 V
Mode	DP	End potential	-0.85 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.006 V
Deposition potential	-1.2 V	Voltage step time	0.2 s
Deposition time	60 s	Sweep rate	0.03 V/s
Equilibration time	5 s	Peak potential Zn	ca. -1.01 V
Pulse amplitude	0.05 V		

Der Zn-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

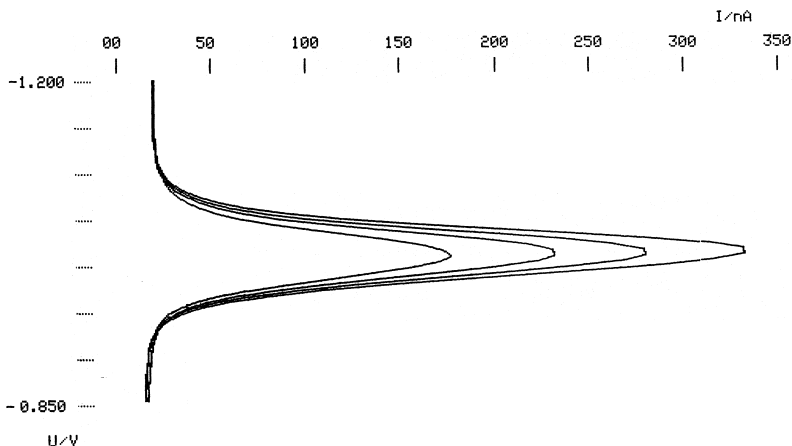


Abb. 13 Bestimmung von 267 mg/L Zn in einem alkalischen Cu-Bad mit ASV (anodic stripping voltammetry).

3.9 Saure Kupferbäder

3.9.1 Antimon(III)

3.9.1.1 Probenvorbereitung

1 mL Badprobe wird im 100-mL-Messkolben mit Reinstwasser zur Marke aufgefüllt und gemischt. (Verdünnung 1:100).

3.9.1.2 Reagenzien

- Grundelektrolyt: $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$
- Standard: $\beta(\text{Sb}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Sb}) = 10 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt je 1.0 mL $\beta(\text{Sb}) = 1 \text{ g/L}$ und $w(\text{HCl}) = 30\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.9.1.3 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 15 mL Grundelektrolyt und 150 μL verdünnte Probelösung (entspricht 1.5 μL Originalbad). Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschließend das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	-0.27 V
Mode	DP	End potential	-0.12 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.006 V
Deposition potential	-0.25 V	Voltage step time	0.2 s
Deposition time	30 s	Sweep rate	0.03 V/s
Equilibration time	5 s	Peak potential Sb	ca. -0.20 V
Pulse amplitude	0.01 V		

Der Sb-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.9.2 Arsen

3.9.2.1 Probenvorbereitung

Ins Reaktionsgefäß gibt man 200 μL Badprobe und 10 mL Reinstwasser. Nach dem Zusatz von 100 μL $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$ wird am UV Digester 705 für 45 min bei 90 °C aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen spült man mit Reinstwasser in einen 20-mL-Messkolben, füllt damit zur Marke auf und mischt. Durch diesen Aufschluss wird alles As(III) zu As(V) oxidiert.

3.9.2.2 Reagenzien

- Cu-Standardlösung: $\beta(\text{Cu}) = 1 \text{ g/L}$
Diese ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Se(IV)-Standard: $\beta(\text{Se}^{4+}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Se(IV)-Standardlösung: $\beta(\text{Se}^{4+}) = 100 \text{ mg/L}$
In einen 25-mL-Messkolben gibt man 2.50 mL $\beta(\text{Se}^{4+}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.1 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$. Man füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

- Grundelektrolyt:
In einen 100-mL-Messkolben werden 4.0 g Mannit (CAS 69-65-8) eingewogen und mit 40 mL $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$ versetzt. Nach Zugabe von $70 \mu\text{L } \beta(\text{Se}^{4+}) = 100 \text{ mg/L}$ und 1.0 mL $\beta(\text{Cu}) = 1 \text{ g/L}$ füllt man mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.
- Arsen(V)-Standard: $\beta(\text{As}^{5+}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Arsen(V)-Standardlösung: $\beta(\text{As}^{5+}) = 100 \text{ mg/L}$
In einen 25-mL-Messkolben gibt man ca. 10 mL Reinstwasser und 1 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$. Nach Zugabe von 2.50 mL $\beta(\text{As}^{5+}) = 1 \text{ g/L}$ füllt man mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.9.2.3 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 5 mL Reinstwasser und 10 mL Grundelektrolyt. Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend ein DP-Stripping-Voltammogramm als Blindwert auf. Dann wird die Vorlage gewechselt und unter den gleichen Bedingungen mit $20 \mu\text{L}$ der vorbereiteten Probelösung (entspricht $0.2 \mu\text{L}$ Originalbad) das DP-Stripping-Voltammogramm aufgenommen. Für beide Voltammogramme gelten die folgenden Bedingungen:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	-0.5 V
Mode	DP	End potential	-0.9 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.006 V
Deposition potential	-0.65 V	Voltage step time	0.2 s
Deposition time	20 s	Sweep rate	0.03 V/s
Equilibration time	5 s	Peak potential As(V)	ca. -0.72 V
Pulse amplitude	0.05 V		

Der As-Gehalt wird im Blindwert und in der Probe nach der Standardadditionsmethode ermittelt. Der ermittelte Blindwert wird dann von der gemessenen Probenkonzentration subtrahiert.

3.9.2.4 Bemerkungen

Wie bei der Probenvorbereitung beschrieben, wird mit dieser Methode das Gesamtarsen erfasst. Es ist auch möglich, den Anteil an As(III) zu bestimmen. Dazu wird in einem Grundelektrolyten gearbeitet, der kein Mannit enthält, sonst aber die gleiche Zusammensetzung aufweist. Auch werden die gleichen Geräteparameter verwendet. Die Standardadditionen erfolgen aber mit $\beta(\text{As}^{3+}) = 10 \text{ mg/L}$.

3.9.3 Eisen

3.9.3.1 Reagenzien

- Grundelektrolyt:
In ca. 300 mL Reinstwasser werden 24 g Citronensäure (CAS 77-92-9), 9.3 g $\text{Na}_2\text{EDTA} \times 2 \text{H}_2\text{O}$ (CAS 6381-92-6) und 25.3 g KNO_3 (CAS 7757-79-1) gelöst. Man stellt den pH-Wert mit $w(\text{NaOH}) = 30\%$ auf 5.0 ein, füllt nach dem Abkühlen mit Reinstwasser auf 500 mL auf und mischt.
- Standard: $\beta(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Fe}^{3+}) = 50 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 0.5 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ und 5.0 mL $\beta(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ g/L}$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.9.3.2 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10 mL Grundelektrolyt, 5 mL Reinstwasser und 200 μL Badprobe. Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	DME	Start potential	+0.1 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-0.2 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	5 s	Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.01 V	Peak potential Fe(III)	ca. -0.08 V
Pulse time	0.04 s		

Der Fe-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.9.4 Zinn

3.9.4.1 Reagenzien

- Grundelektrolyt: $c(\text{HCl}) = \text{ca. } 6 \text{ mol/L}$
160 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ werden mit Reinstwasser auf 250 mL aufgefüllt und gemischt.
- Gelatinelösung: $w(\text{Gelatine}) = 0.1\%$
50 mL Reinstwasser werden im Becherglas zum Sieden erhitzt. Man gibt 0.1 g Gelatine (CAS 9000-70-8) zu und rührt, bis sich alles gelöst hat. Nun gibt man 50 mL Reinstwasser zu, mischt und lässt abkühlen. Diese Lösung ist jeden zweiten Tag frisch anzusetzen.
- Zinn(IV)-Standard: $\beta(\text{Sn}^{4+}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Zinn(IV)-Standardlösung: $\beta(\text{Sn}^{4+}) = 50 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt je 5.0 mL $\beta(\text{Sn}^{4+}) = 1 \text{ g/L}$ und $w(\text{HCl}) = 30\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.9.4.2 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 15 mL Grundlösung, 200 μL Badprobe und 100 μL Gelatinelösung. Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	DME	Start potential	-0.52 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-0.75 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	5 s	Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.01 V	Peak potential Sn(IV)	ca. -0.60 V
Pulse time	0.04 s		

Der Sn-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.9.5 Thioharnstoff

3.9.5.1 Allgemeines

Die Bestimmung von Thioharnstoff wird ohne Gegenmassnahmen durch die Anwesenheit von Chloridionen massiv gestört bzw. verunmöglicht. Um diese Störungen zu beseitigen, werden die Chloridionen durch die Zugabe von Hg(I)-nitratlösung quantitativ gefällt. Der Zusatz von Hg(I)-nitrat richtet sich nach der Chloridionenkonzentration und kann so optimiert werden, dass der Störpeak (Chlorid) verschwindet. Zu beachten ist, dass auch ein Überschuss an Quecksilbernitrat stört.

3.9.5.2 Reagenzien

- Hg(I)-Nitratlösung: $\beta = 4 \text{ g/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden 0.4 g $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ (CAS 7782-86-7) eingewogen und mit 100 μL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ versetzt. Man löst in Reinstwasser, füllt damit zur Marke auf und mischt.
- Gelatinelösung: $w(\text{Gelatine}) = 0.1\%$
50 mL Reinstwasser werden in einem Becherglas zum Sieden erhitzt. Man gibt 0.1 g Gelatine (CAS 9000-70-8) zu und rührt, bis sich alles gelöst hat. Dann gibt man 50 mL Reinstwasser zu, mischt und lässt abkühlen. Diese Lösung ist jeden zweiten Tag frisch anzusetzen.
- Thioharnstoff-Standard: $\beta(\text{Thioharnstoff}) = 1 \text{ g/L}$
100 mg Thioharnstoff (CAS 62-56-6) werden in entlüftetem Reinstwasser gelöst, damit auf 100 mL aufgefüllt und gemischt. Diese Lösung ist täglich frisch anzusetzen.
- Thioharnstoff-Standardlösung: $\beta(\text{Thioharnstoff}) = 200 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben gibt man 20.0 mL $\beta(\text{Thioharnstoff}) = 1 \text{ g/L}$, füllt mit entlüftetem Reinstwasser zur Marke auf und mischt. Auch diese Lösung ist täglich frisch anzusetzen.

3.9.5.3 Analyse

Ins Polarographiergefäss werden 10.0 mL Badprobe eingemessen. Man setzt 0.8 mL Hg(I)-Nitratlösung und 100 μL Gelatinelösung zu, entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	DME	Start potential	+0.3 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	+0.2 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	5 s	Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.015 V	Peak potential Thioharnstoff	ca. +0.24 V
Pulse time	0.04 s		

Der Thioharnstoffgehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

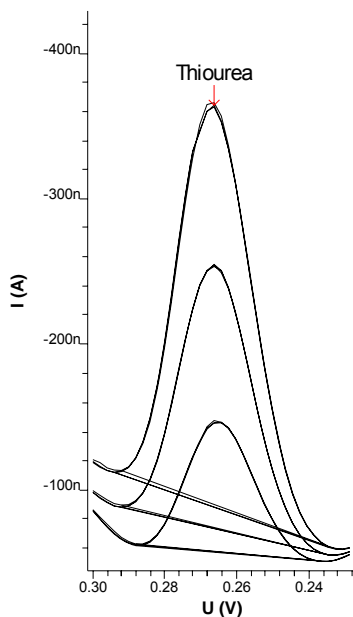


Abb. 14 Polarographische Bestimmung von 1.4 mg/L Thioharnstoff in einem sauren Cu-Bad.

3.9.6 Suppressor mit Verdünnungstitration (Dilution Titration – DT)

3.9.6.1 Allgemeines

In sauren Kupferbädern kommen immer verschiedene organische Additive zum Einsatz, um die Eigenschaften des abgeschiedenen Kupfers den technischen Anforderungen anzupassen. Die Bestimmung kann in vielen Fällen voltammetrisch mit cyclischer Voltammetrie durchgeführt werden. Für Grundeinebnern, auch als Suppressor, Carrier oder Leveler bezeichnet, wird zur Konzentrationsermittlung die Verdünnungstitration (Dilution Titration – DT) verwendet.

3.9.6.2 Reagenzien

Die Konzentrationen an CuSO_4 , Schwefelsäure und Natriumchlorid müssen den Konzentrationen im zu analysierenden Bad entsprechen. Alle Konzentrationsangaben sind exemplarisch.

- VMS – Virgin Make-Up Solution

$\beta(\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}) = 60 \text{ g/L}$; $w(\text{H}_2\text{SO}_4, 96\%) = 130 \text{ mL/L}$; $\beta(\text{Cl}^-) = 50 \text{ mg/L}$

60 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und 82 mg NaCl werden in einem 1-L-Messkolben in ca. 800 mL deionisiertem Wasser gelöst. 130 mL H_2SO_4 werden vorsichtig zugegeben. Achtung: Die Lösung wird sehr heiss! Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit deionisiertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

- Suppressorkonzentratlösung, unverdünnt

$w(\text{Suppressor}) = 1000 \text{ mL/L}$

Das Suppressorkonzentrat wird in der Regel fertig konfektioniert vom Lieferanten vertrieben.

- Suppressorstandardlösung

$w(\text{Suppressor}) = 10 \text{ mL/L}$

Ca. 40 mL VMS werden in einen 50-mL-Messkolben gegeben. 0.5 mL Suppressorkonzentrat wird zupipettiert. Die Lösung wird mit VMS bis zur Marke aufgefüllt. Das Suppressorkonzentrat wird in der Regel fertig konfektioniert vom Lieferanten vertrieben.

3.9.6.3 Kalibrierung

100 mL Kupferelektrolyt ohne organische Additive, die sogenannte Virgin Make-Up Solution (VMS), wird im Messgefäß vorgelegt und das Signal der Kupferabscheidung bzw. -auflösung an der rotierenden Platinelektrode (Pt-RDE) mit der Cyclic-Voltammetric-Stripping-Technik (CVS) gemessen. Anschliessend werden mehrfach jeweils 15 μL Suppressorstandardlösung zugesetzt, wodurch das Kupfersignal sukzessive abnimmt. Die Additionen werden fortgesetzt, bis ein definierter Endpunkt erreicht ist. Aus der zugesetzten Suppressormenge wird der Kalibrierfaktor errechnet.

3.9.6.4 Analyse

Zur Bestimmung der Suppressorkonzentration in der Badprobe wird wieder 100 mL VMS vorgelegt und das Kupfersignal registriert. Nun werden schrittweise jeweils 15 μL Badprobe zugesetzt. Durch den in der Probe vorhandenen Suppressor kann auch hier eine Abnahme des Kupfersignals beobachtet werden. Es wird so lange Probe zugesetzt, bis der definierte Endpunkt erreicht ist. Aus dem zugesetzten Probevolumen und dem Kalibrierfaktor wird die Suppressorkonzentration in der Probe errechnet.

Working electrode	RDE
Initial mixing time	5 s
Pretreatment (electrode preparation)	
Equilibration Potential	1.625 V
Equilibration Time	5 s
Sweep	
Hydrodynamic measurement	Yes
Start potential	1.625 V
First vertex potential	-0.175 V
Second vertex potential	1.625 V
Voltage step	0.006 V
Sweep rate	0.1 V/s
No. of sweeps	3
Save last ... sweeps	2

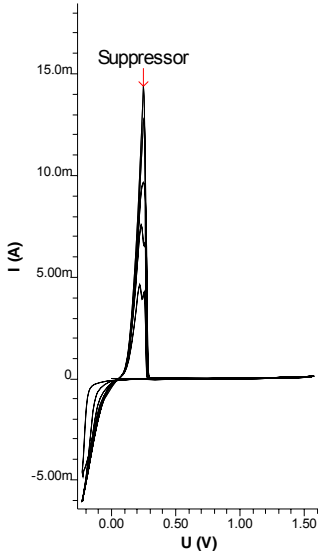


Abb. 15 Messkurven zur Bestimmung eines Suppressors in einem sauren Cu-Bad mit CVS (cyclic voltammetric stripping).

Suppressor
 $v = 0.163 \pm 0.001 \text{ mL (0.81\%)}$
 $z = 16.224 \pm 0.131 \text{ uL/L}$

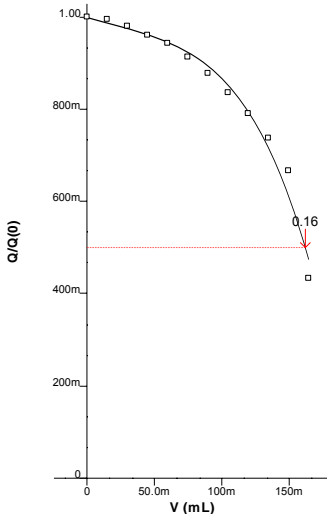


Abb. 16 Kalibrierkurve zur Bestimmung eines Suppressors in einem sauren Cu-Bad mit Verdünnungstitration.

3.9.7 Glanzbildner (brightener) mit Modified Linear Approximation Technique (MLAT)

3.9.7.1 Allgemeines

Die Bestimmung von Glanzbildnern in sauren Kupferbädern erfolgt mittels Modified Linear Approximation Technique (MLAT). Die Technik ist eine abgewandelte Standardadditionsmethode.

3.9.7.2 Reagenzien

Die Konzentrationen an CuSO_4 , Schwefelsäure und Natriumchlorid müssen den Konzentrationen im zu analysierenden Bad entsprechen. Alle Konzentrationsangaben sind exemplarisch.

- VMS – Virgin Make-Up Solution

$\beta(\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}) = 60 \text{ g/L}$; $c(\text{H}_2\text{SO}_4, 96\%) = 130 \text{ mL/L}$; $\beta(\text{Cl}^-) = 50 \text{ mg/L}$

60 g $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ und 82 mg NaCl werden in einem 1-L-Messkolben in ca. 800 mL deionisiertem Wasser gelöst. 130 mL H_2SO_4 werden vorsichtig zugegeben. Achtung: Die Lösung wird sehr heiss! Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit deionisiertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

- Suppressorkonzentratlösung, unverdünnt

$w(\text{Suppressor}) = 1000 \text{ mL/L}$

Das Suppressorkonzentrat wird in der Regel fertig konfektioniert vom Lieferanten vertrieben.

- Brightenerstandardlösung, unverdünnt

$w(\text{Brightener}) = 1000 \text{ mL/L}$

Die Brightenerlösung wird in der Regel fertig konfektioniert vom Lieferanten vertrieben.

- Interceptlösung

$\beta(\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}) = 60 \text{ g/L}$; $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 130 \text{ mL/L}$; $\beta(\text{Cl}^-) = 50 \text{ mg/L}$;
 $w(\text{Suppressor}) = 40 \text{ mL/L}$

30 mL VMS werden mit 1.2 mL Suppressorkonzentratlösung gemischt.

3.9.7.3 Analyse

Zur Bestimmung des Interceptwerts werden 30 mL Interceptlösung im Messgefäß vorgelegt und das Kupfersignal mit den untenstehenden Parametern registriert. Nun werden 10 mL Badprobe zugesetzt und ausserdem weitere 0.2 mL Suppressorkonzentrat, um die Suppressorkonzentration konstant zu halten. Nun wird das Probensignal gemessen. Zur Bestimmung der Konzentration werden zwei Standardadditionen mit jeweils 15 µL Brightenerstandardlösung durchgeführt.

Working electrode	RDE
Initial mixing time	5 s
Pretreatment (electrode preparation)	
Equilibration Potential	1.625 V
Equilibration Time	5 s
Sweep	
Hydrodynamic measurement	Yes
Start potential	1.625 V
First vertex potential	-0.25
Second vertex potential	1.625 V
Voltage step	0.006 V
Sweep rate	0.15 V/s
No. of sweeps	3
Save last ... sweeps	2

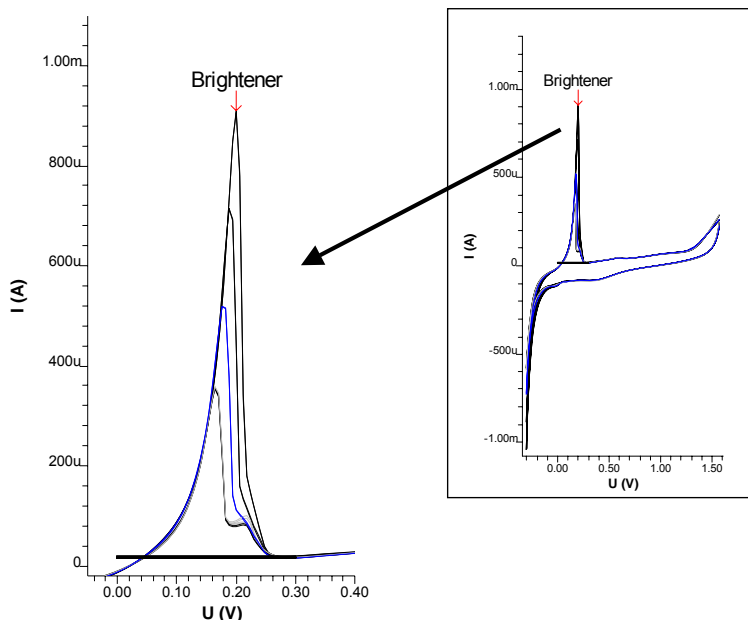


Abb. 17 Bestimmung von 1.5 mL/L Glanzbildner in einem sauren Cu-Bad mit CVS – MLAT (cyclic voltammetric stripping – modified linear approximation technique).

3.10 Messingbäder

Bad-Typ	Hauptbestandteile	Nebenbestandteile/ Verunreinigungen	Organische Additive
Alkalische Cyanidbäder	Cu, Zn, NaCN, NaOH, Na ₂ CO ₃ , Na ₂ SO ₃	Cd, Fe, Ni, Pb	

3.10.1 Cadmium und Blei

3.10.1.1 Allgemeines

Was bei der voltammetrischen Analyse von cyanidischen Bädern von Nachteil ist, wird hier bei der Analyse von Cd und Pb zum Vorteil. Die hohen Anteile, insbesondere an Cu, würden die Bestimmung stark stören. Sowohl die Cyanokomplexe von

Cd als auch von Pb sind polarographisch aktiv und die Peakpotentiale werden gegenüber den freien Ionen nur um ca. 0.4 V in den negativen Bereich verschoben. Die Cyanokomplexe des Cu sind polarographisch inaktiv und diejenigen des Zn so stark in den negativen Spannungsbereich verschoben, dass sie auch bei grossem Überschuss die Bestimmung des Cd und Pb nicht mehr stören.

3.10.1.2 Reagenzien

- Grundelektrolyt: KCN / Ethylendiamin
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man löst darin 3.26 g KCN (CAS 151-50-8) und 3.3 mL Ethylendiamin (CAS 107-15-3), füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.
- Standards: $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ (Me = Cd, Pb)
Diese sind gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösungen: $\beta(\text{Me}) = 50 \text{ mg/L}$
In einen 50-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 5.0 mL $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.1 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.10.1.3 Analyse

Ins Polarographiergefäss gibt man 15 mL Reinstwasser, 1 mL Grundelektrolyt und 1.0 mL Badprobe. Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	DME	Start potential	-0.55 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-1.3 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	5 s	Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Pb	ca. -0.76 V
Pulse time	0.04 s	Peak potential Cd	ca. -1.1 V

Die Metallgehalte werden nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.10.2 Eisen

3.10.2.1 Probenvorbereitung

Im Abzug arbeiten, es bildet sich giftiges HCN!

In einen Kjeldahlkolben werden 2.0 mL Badprobe eingemessen und mit ca. 10 mL Reinstwasser verdünnt. Dann gibt man vorsichtig 2 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ zu, erwärmt zum Sieden und kocht bis zum Auftreten von SO_3 -Dämpfen ein. Nach dem Abkühlen überführt man die Aufschlusslösung mit Reinstwasser quantitativ in einen 100-mL-Messkolben, füllt damit zur Marke auf und mischt.

3.10.2.2 Reagenzien

- Grundelektrolyt:
In ca. 300 mL Reinstwasser werden 24 g Citronensäure (CAS 77-92-9), 9.3 g $\text{Na}_2\text{EDTA} \times 2 \text{H}_2\text{O}$ (CAS 6381-92-6) und 25.3 g KNO_3 (CAS 7757-79-1) gelöst. Man stellt den pH-Wert mit $w(\text{NaOH}) = 30\%$ auf 5.0 ein, füllt nach dem Abkühlen mit Reinstwasser auf 500 mL auf und mischt.
- Standard: $\beta(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Fe}^{3+}) = 50 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 5.0 mL $\beta(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.5 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.10.2.3 Analyse

Ins Polarographiegefäß gibt man 10.0 mL der vorbereiteten Probelösung (entspricht 0.2 mL Originalbad) und 10 mL Grundelektrolyt. Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	DME	Start potential	+0.1 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-0.2 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	5 s	Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.01 V	Peak potential Fe(III)	ca. -0.08 V
Pulse time	0.04 s		

Der Fe-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.10.3 Nickel

3.10.3.1 Probenvorbereitung

Im Abzug arbeiten, es bildet sich giftiges HCN!

In einen Kjeldahlkolben werden 2.0 mL Badprobe eingemessen und mit ca. 10 mL Reinstwasser verdünnt. Dann gibt man vorsichtig 2 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ zu, erwärmt zum Sieden und kocht bis zum Auftreten von SO_3 -Dämpfen ein. Nach dem Abkühlen überführt man die Aufschlusslösung mit Reinstwasser quantitativ in einen 100-mL-Messkolben, füllt damit zur Marke auf und mischt.

3.10.3.2 Reagenzien

- Sulfosalicylsäurelösung: (CAS 5965-83-3)
10.17 g 5-Sulfosalicylsäure Dihydrat werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 100 mL aufgefüllt und gemischt.
- Phosphorsäure: $w(\text{H}_3\text{PO}_4) = 85\%$
- Ammoniak: $w(\text{NH}_3) = 25\%$
- Standard: $\beta(\text{Ni}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Ni}) = 50 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 5.0 mL $\beta(\text{Ni}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.5 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.10.3.3 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10.0 mL der vorbereiteten Probelösung (entspricht 0.2 mL Originalbad). Nach Zugabe von 0.2 mL H_3PO_4 und 5 mL Sulfosalicylsäure stellt man den pH-Wert der Mischung mit Ammoniak auf 9.5 ein, entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	DME	Start potential	-0.8 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-1.2 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	3 s	Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Ni	ca. -1.02 V
Pulse time	0.04 s		

Der Ni-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.11 Nickelbäder

Bad-Typ	Hauptbestandteile	Nebenbestandteile/ Verunreinigungen	Organische Additive
Watts Bad	NiSO ₄ , NiCl ₂ , H ₃ BO ₃	Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Sb	Saccharin, Thioharnstoff
Sulfamatbad	Ni(SO ₃ NH ₂) ₂ , NiCl ₂ , H ₃ BO ₃	Cd, Cu, Pb, Sb	Saccharin, Sulfonsäuren, Benzaldehyd- derivate
Stromlose, sauer	NiCl ₂ , NaH ₂ PO ₂ , Hydroxyessigsäure	Pb, Se, Sn	
Stromlose, alkalisch	NiCl ₂ , NaH ₂ PO ₂ , NH ₄ Cl, Na-citrat	As, Mo, Pb, Se, Sn	Pyridinderivate

3.11.1 Antimon (total)

3.11.1.1 Reagenzien

- Grundelektrolyt: $w(\text{HCl}) = 10 \%$
In einen 250-mL-Messkolben werden ca. 100 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 83 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.
- Standard: $\beta(\text{Sb}^{3+}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Sb}^{3+}) = 10 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden 60 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ eingemessen. Man gibt 1.0 mL $\beta(\text{Sb}^{3+}) = 1 \text{ g/L}$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt. Da der Totalgehalt an Sb bestimmt wird, muss auf die Haltbarkeit der Sb(III)-Lösung keine Rücksicht genommen werden.

3.11.1.2 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 15 mL Grundelektrolyt und 20 μL Badprobe. Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	-0.3 V
Mode	DP	End potential	-0.1 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.006 V
Deposition potential	-0.45 V	Voltage step time	0.2 s
Deposition time	30 s	Sweep rate	0.03 V/s
Equilibration time	5 s	Peak potential Sb	ca. -0.19 V
Pulse amplitude	0.01 V		

Der Sb-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.11.2 Butindiol (2-Butin-1,4-diol)

3.11.2.1 Allgemeines

Butindiol wird mit Periodsäure bei 40 °C zu einem Dialdehyd oxidiert, der nach Destillation polarographisch bestimmt werden kann.

3.11.2.2 Reagenzien

- Grundelektrolyt: $c(\text{TMAOH}) = 0.5 \text{ mol/L}$
In einem 100-mL-Messkolben werden 18.1 g Tetramethylammoniumhydroxid Pentahydrat ($\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NO} \times 5 \text{ H}_2\text{O}$, CAS 10414-65-4) in Reinstwasser gelöst, damit zur Marke aufgefüllt und gemischt.
- Periodsäure:
 H_5IO_6 (CAS 10450-60-9)
- Butindiolstandard: $\beta(\text{Butindiol}) = 1 \text{ g/L}$
0.100 g 2-Butin-1,4-diol (CAS 110-65-6) werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 100 mL aufgefüllt und gemischt.
- Dialdehydstandardlösung: $\beta(\text{Dialdehyd}) = 50 \text{ mg/L}$
5.0 mL $\beta(\text{Butindiol}) = 1 \text{ g/L}$ werden wie bei der Badprobe beschrieben oxidiert, der Destillation unterworfen, mit Reinstwasser auf 100 mL aufgefüllt und gemischt.

3.11.2.3 Probenvorbereitung

In einen Destillationskolben gibt man 5.0 mL Badprobe (oder Butindiolstandard), 50 mL Reinstwasser und 3 g Periodsäure. Man erwärmt auf 40 °C (nicht höher) und hält diese Temperatur für 10 min. Dann destilliert man in einen 100-mL-Messkolben, der 25 mL Grundelektrolyt enthält. Nach Beendigung der Destillation wird mit Reinstwasser zur Marke aufgefüllt und gemischt.

3.11.2.4 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 20.0 mL der vorbereiteten Probelösung (entspricht 1 mL Originalbad). Man entlüftet kurz mit Stickstoff und nimmt anschließend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	DME	Start potential	-1.1 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-1.5 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	5 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	3 s	Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Dialdehyd	ca. -1.37 V
Pulse time	0.04 s		

Der Butindiol-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.11.3 Cadmium und Blei

3.11.3.1 Reagenzien

- Grundelektrolyt: Acetatpuffer
19.3 g Ammoniumacetat (CAS 631-61-8) und 14.5 mL $w(\text{Essigsäure}) = 96\%$ (CAS 64-19-7) werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 250 mL aufgefüllt und gemischt.
- Standards: $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ (Me = Cd, Pb)
Diese sind gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösungen: $\beta(\text{Me}) = 10 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 1.0 mL $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.5 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.11.3.2 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10 mL Reinstwasser, 5 mL Grundelektrolyt und 0.50 mL Badprobe. Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	-0.7 V
Mode	DP	End potential	-0.25 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.006 V
Deposition potential	-0.9 V	Voltage step time	0.2 s
Deposition time	60 s	Sweep rate	0.03 V/s
Equilibration time	5 s	Peak potential Pb	ca. -0.38 V
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Cd	ca. -0.55 V

Die Metallgehalte werden nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

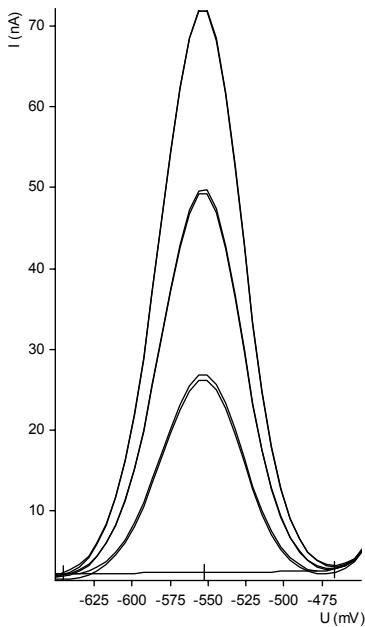


Abb. 18 Bestimmung von 210 µg/L Cd in einem Ni-Bad mit ASV (anodic stripping voltammetry).

3.11.4 Cobalt

3.11.4.1 Probenvorbereitung

Je nach zu erwartendem Co-Gehalt wird die Badprobe mit Reinstwasser 1:100 bis 1:1000 verdünnt.

3.11.4.2 Reagenzien

- Grundelektrolyt: $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ -Puffer
Zu ca. 300 mL Reinstwasser werden unter Rühren 53 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ und 112.5 mL $w(\text{NH}_3) = 25\%$ gegeben. Nach dem Abkühlen wird mit Reinstwasser auf 500 mL aufgefüllt und gemischt.
- Dimethylglyoxim, Na-Salz: (CAS 75006-64-3)
0.15 g DMG- Na_2 werden in 5 mL Reinstwasser gelöst. Diese Lösung ist jeden zweiten Tag frisch anzusetzen.
- Standard: $\beta(\text{Co}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Co}) = 1 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt je 100 μL $\beta(\text{Co}) = 1 \text{ g/L}$ und $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.11.4.3 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10 mL Reinstwasser, 1 mL Grundelektrolyt und 10 μL der verdünnten Badprobe. Nach Zugabe von 100 μL DMG-Lösung entlüftet man mit Stickstoff und nimmt anschließend das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	-0.9 V
Mode	DP	End potential	-1.25 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.004 V
Deposition potential	-1.0 V	Voltage step time	0.1 s
Deposition time	30 s	Sweep rate	0.04 V/s
Equilibration time	5 s	Peak potential Co	-1.1 V
Pulse amplitude	0.05 V		

Der Co-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.11.4.4 Bemerkungen

Nach dieser Methode können noch sehr kleine Co-Gehalte bestimmt werden. Auf der anderen Seite ist der Bestimmungsbereich auch nach oben begrenzt. Es sollten inklusive Aufstockungen nicht mehr als 100 µg/L Co vorhanden sein, da sonst die Oberfläche der HMDE durch den angereicherten DMG-Komplex überladen wird.

3.11.5 Kupfer

3.11.5.1 Reagenzien

- Grundelektrolyt: Acetatpuffer
9.3 g Ammoniumacetat (CAS 631-61-8) und 14.5 mL $w(\text{Essigsäure}) = 96\%$ (CAS 64-19-7) werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 250 mL aufgefüllt und gemischt.
- Kaliumchloridlösung: $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$
22.4 g KCl (CAS 7447-40-7) werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 100 mL aufgefüllt und gemischt.
- Standard: $\beta(\text{Cu}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Cu}) = 100 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 10.0 mL $\beta(\text{Cu}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.5 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.11.5.2 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10 mL Reinstwasser und je 1 mL Grundelektrolyt und KCl-Lösung. Nach Zugabe von 0.50 mL Badprobe wird mit Stickstoff entlüftet und anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen aufgenommen:

Working electrode	DME	Start potential	+0.05 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-0.2 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	3 s	Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Cu	ca. -0.1 V
Pulse time	0.04 s		

Der Cu-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

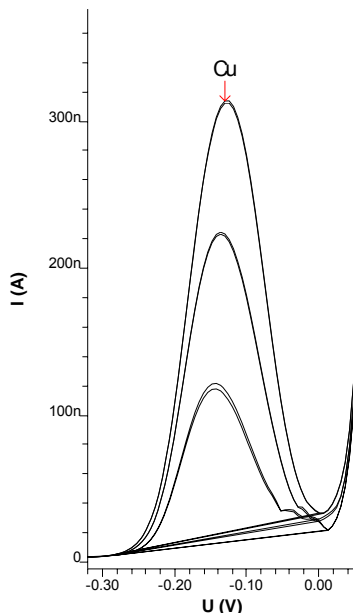


Abb. 19 Polarographische Bestimmung von 11.3 mg/L Cu in einem Ni-Bad.

3.11.6 Chrom – Cr(VI), Cr(III), Cr total

3.11.6.1 Reagenzien

- Ammoniak: $w(\text{NH}_3) = 25\%$
- Ethylendiamin: (CAS 107-15-3)
- Essigsäure: $w(\text{CH}_3\text{COOH}) = 96\dots98\%$ (CAS 64-19-7)
- Permanganatlösung: $c(\text{KMnO}_4) = 0.02 \text{ mol/L}$
Diese ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standard: $\beta(\text{Cr}^{6+}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Cr}^{6+}) = 50 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen.
Man gibt 5.0 mL $\beta(\text{Cr}^{6+}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.2 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.11.6.2 Probenvorbereitung und Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 1.0 mL Badprobe und 15 mL Reinstwasser. Man erhitzt zum Sieden und gibt tropfenweise so lange Permanganatlösung zu, bis eine rosa Farbe bestehen bleibt. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 10 µL Ethylendiamin, 150 µL Essigsäure und 200 µL Ammoniak. Falls notwendig wird der pH-Wert der Lösung mit Essigsäure oder KOH-Lösung auf 6.8 ± 0.1 eingestellt. Dann entlüftet man mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	DME	Start potential	+0.14 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-0.25 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	3 s	Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Cr(VI)	ca. 0 V
Pulse time	0.04 s		

Der Cr-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

Mit der beschriebenen Methode erhält man den Gesamtchromgehalt – Cr(VI) plus Cr(III). Soll nur der Cr(VI)-Gehalt bestimmt werden, kann auf die Probenvorbereitung (Oxidation mit Permanganat) verzichtet werden. Für den Cr(III)-Gehalt sind dann zwei Bestimmungen nötig (ohne und mit Probenvorbereitung).

3.11.7 Eisen

3.11.7.1 Probenvorbereitung

Organische Zusatzstoffe in Ni-Bädern (z.B. Netzmittel) stören die Fe-Bestimmung und müssen aus der Badprobe entfernt werden. Dies geschieht am besten durch UV-Aufschluss mit dem UV Digester 705.

Ins Aufschlussgefäß gibt man 10 mL Reinstwasser, 100 µL Badprobe und je 50 µL $w(\text{HCl}) = 30\%$ und $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$. Dann schliesst man während 60 min bei 90 °C auf.

3.11.7.2 Reagenzien

- Pipes-Puffer:
6.05 g Piperazin-1,4-bis-2-ethansulfonsäure (CAS 5625-37-6) werden in 1 mL $w(\text{NaOH}) = 30\%$ und 7 mL Reinstwasser gelöst. Man stellt den pH-Wert mit $w(\text{NH}_3) = 25\%$ auf 7.0 ein, füllt mit Reinstwasser auf 20 mL auf und mischt.
- Catechol: 1,2-Dihydroxybenzol (Brenzkatechin; CAS 120-80-9)
Wird vor Gebrauch durch Sublimation gereinigt.
- Ammoniak: $w(\text{NH}_3) = 25\%$
- Standard: $\beta(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 100 μL $\beta(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.5 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.11.7.3 Analyse

Die aufgeschlossene Probelösung (entspricht 0.1 mL Originalbad) wird mit wenig Reinstwasser ins Polarographiergefäß überführt und 3 min mit Stickstoff entlüftet. Dann gibt man einige Kristalle Catechol und 0.2 mL Pipes-Puffer zu und stellt den pH-Wert mit Ammoniak auf 7.0 ein. Man entlüftet erneut mit Stickstoff und nimmt anschließend das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	-0.3 V
Mode	DP	End potential	-0.6 V
Purge time	180 s	Voltage step	0.006 V
Deposition potential	-0.3 V	Voltage step time	0.2 s
Deposition time	60 s	Sweep rate	0.03 V/s
Equilibration time	5 s	Peak potential Fe(III)	ca. -0.45 V
Pulse amplitude	0.05 V		

Der Fe-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.11.8 Saccharin

3.11.8.1 Reagenzien

- Grundelektrolyt:
In einen 250-mL-Messkolben werden ca. 100 mL Reinstwasser eingemessen. Man löst darin 75 mL $w(\text{NH}_3) = 25\%$, 12.5 g NH_4Cl und 95 g $\text{Na}_2\text{EDTA} \times 2 \text{H}_2\text{O}$ (CAS 6381-92-6), füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.
- Sulfitlösung: $w(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 3\%$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man löst darin 3 g Na_2SO_3 (CAS 7757-83-7), füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.
- Standardlösung: $\beta(\text{Saccharin}) = 2 \text{ g/L}$
Im 100-mL-Messkolben werden 200 mg Saccharin (CAS 81-07-2) in $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$ gelöst, damit zur Marke aufgefüllt und gemischt.

3.11.8.2 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 20 mL Grundelektrolyt, 1 mL Sulfitlösung und 1.0 mL Badprobe. Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	DME	Start potential	-1.5 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-1.85 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	3 s	Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.01 V	Peak potential Saccharin	ca. -1.74 V
Pulse time	0.04 s		

Der Saccharin-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

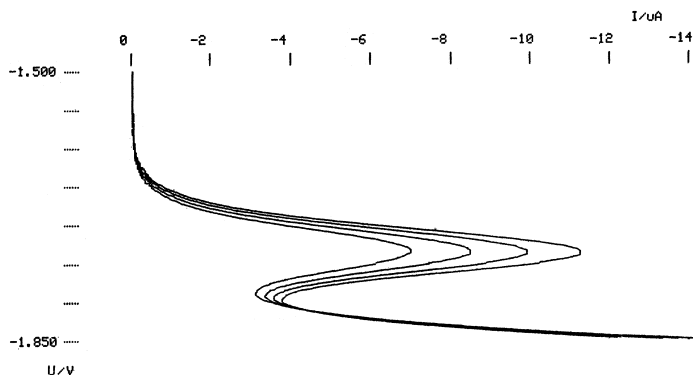


Abb. 20 Polarographische Bestimmung von 1.75 g/L Saccharin in einem Ni-Bad.

3.11.9 Thioharnstoff

3.11.9.1 Reagenzien

- Ammoniakpuffer:
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man löst darin 5.4 g NH_4Cl und 15 mL $w(\text{NH}_3) = 25\%$, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.
- Natriumacetatlösung:
8.2 g Natriumacetat (CAS 127-09-3) werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 100 mL aufgefüllt und gemischt.
- Standard: β (Thioharnstoff) = 1 g/L
100 mg Thioharnstoff (CAS 62-56-6) werden in entlüftetem Reinstwasser gelöst, damit auf 100 mL aufgefüllt und gemischt. Diese Lösung ist täglich frisch anzusetzen.
- Standardlösung: β (Thioharnstoff) = 1 mg/L
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 90 mL entlüftetes Reinstwasser eingemessen. Man gibt 100 μL β (Thioharnstoff) = 1 g/L dazu, füllt mit entlüftetem Reinstwasser zur Marke auf und mischt. Diese Lösung ist vor jeder Probenserie frisch anzusetzen.

3.11.9.2 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10 mL Reinstwasser, 250 μL Natriumacetatlösung und 10 μL Badprobe. Man stellt den pH-Wert durch vorsichtige Zugabe von Ammoniakpuffer (ca. 30 μL werden benötigt) auf genau 8.9 ein, entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschließend das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	+0.1 V
Mode	DP	End potential	-0.6 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.006 V
Deposition potential	+0.1 V	Voltage step time	0.2 s
Deposition time	30 s	Sweep rate	0.03 V/s
Equilibration time	5 s	Peak potential Thioharnstoff	ca. -0.38 V
Pulse amplitude	0.05 V		

Der Thioharnstoff-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.12 Blei- und Zinn-Bleibäder

Bad-Typ	Hauptbestandteile	Nebenbestandteile/ Verunreinigungen	Organische Additive
Pb, sauer	Pb, Methansulfonsäure	Cd, Cu, Zn	Patentgeschützte
Pb, alkalisch	Pb, NaOH, Na- acetat, Na-tartrat	Cd, Cu, Zn	Kolophonium
Sn-/Pb, sauer A	Pb, Sn, Alkylsulfonsäure(n)	Cd, Cu, Fe, Ge, Ni, Zn	Kationische und/ oder nichtionische Tenside
Sn-/Pb, sauer B	Pb, Sn, HBF ₄	Cd, Cu, Fe, Ge, Ni, Zn	Resorzin, Gelatine

3.12.1 Cadmium, Kupfer, Nickel und Zink

3.12.1.1 Probenvorbereitung

Im Abzug arbeiten, da giftige Säuredämpfe entstehen!

In einen Kjeldahl-Kolben werden 5.0 mL Probe eingemessen. Man gibt 2 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ zu, erwärmt und engt bis zum Auftreten von SO_3 -Dämpfen ein. Nach dem Abkühlen versetzt man mit ca. 50 mL Reinstwasser, kocht auf und

erhält für ca. 3 min am Sieden. Nach dem Abkühlen filtriert man die Lösung über ein Papierfilter in einen 100-mL-Messkolben, spült den Kjeldahlkolben und das Filter mit Reinstwasser nach, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.12.1.2 Reagenzien

- Grundelektrolyt: $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ -Puffer
Zu ca. 300 mL Reinstwasser werden unter Rühren 53 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ und 112.5 mL $w(\text{NH}_3) = 25\%$ gegeben. Nach dem Abkühlen wird mit Reinstwasser auf 500 mL aufgefüllt und gemischt.
- Dimethylglyoxim, Na-Salz: (CAS 75006-64-3)
0.15 g DMG- Na_2 werden in 5 mL Reinstwasser gelöst. Diese Lösung ist jeden zweiten Tag frisch anzusetzen.
- Standards: $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ (Me = Cd, Cu, Ni, Zn)
Diese sind gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösungen: $\beta(\text{Me}) = 50 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 5.0 mL $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ und 1 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.12.1.3 Analyse

Ins Polarographiergefäß werden 20.0 mL der vorbereiteten Probelösung (entspricht 1.0 mL Originalbad) und 5 mL Grundelektrolyt gegeben. Nach dem Zusatz von 100 μL DMG- Lösung wird mit Stickstoff entlüftet und anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen aufgenommen:

Working electrode	DME	End potential	-1.45 V
Stirrer speed	2000 rpm	Voltage step	0.006 V
Mode	DP	Voltage step time	0.6 s
Purge time	300 s	Sweep rate	0.01 V/s
Equilibration time	3 s	Peak potential Cu	ca. -0.25 V
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Cd	ca. -0.62 V
Pulse time	0.04 s	Peak potential Ni	ca. -0.95 V
Start potential	-0.1 V	Peak potential Zn	ca. -1.33 V

Die Metallgehalte werden nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.12.2 Eisen

3.12.2.1 Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung ist dieselbe wie die für die Bestimmung von Cd, Cu, Ni und Zn beschriebene. Für die Eisenbestimmung kann die gleiche Aufschlusslösung verwendet werden.

3.12.2.2 Reagenzien

- Sulfosalicylsäurelösung: (CAS 5965-83-3)
10.17 g 5-Sulfosalicylsäure-Dihydrat werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 100 mL aufgefüllt und gemischt.
- Phosphorsäure: $w(\text{H}_3\text{PO}_4) = 85\%$
- Ammoniak: $w(\text{NH}_3) = 25\%$
- Standard: $\beta(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Fe}^{3+}) = 50 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 5.0 mL $\beta(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ g/L}$ und 1 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.12.2.3 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10.0 mL der vorbereiteten Probelösung (entspricht 0.5 mL Originalbad). Nach Zugabe von 0.2 mL H_3PO_4 und 5 mL Sulfosalicylsäure stellt man den pH-Wert mit Ammoniak auf 9.5 ein, entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	DME	Start potential	-1.3 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-1.6 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	3 s	Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Fe(III)	ca. -1.48 V
Pulse time	0.04 s		

Der Fe-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.12.3 Germanium

3.12.3.1 Reagenzien

- Grundelektrolyt: Acetatpuffer
19.3 g Ammoniumacetat (CAS 631-61-8) und 14.5 mL w(Essigsäure) = 96% (CAS 64-19-7) werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 250 mL aufgefüllt und gemischt.
- Catechol:
1,2-Dihydroxybenzol, p.a. (CAS 120-80-9)
- Standard: $\beta(\text{Ge}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Ge}) = 1 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 100 μL $\beta(\text{Ge}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.5 mL w(HCl) = 30% dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.12.3.2 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10 mL Reinstwasser, 1 mL Grundelektrolyt, 100 μL Badprobe und einige Kristalle Catechol. Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	-0.5 V
Mode	DP	End potential	-0.9 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.006 V
Deposition potential	-0.5 V	Voltage step time	0.2 s
Deposition time	30 s	Sweep rate	0.03 V/s
Equilibration time	5 s	Peak potential Ge	ca. -0.7 V
Pulse amplitude	0.05 V		

Der Ge-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.12.4 Organisches Additiv mit Verdünnungstitration (Dilution Titration – DT)

3.12.4.1 Allgemeines

Die Bestimmung der organischen Additive in sauren Zinn- und Zinn-Blei-Bädern kann in vielen Fällen mit cyclischer Voltammetrie durchgeführt werden. Im hier beschriebenen Beispiel handelt es sich um ein methansulfonsaures Zinnbad. Der Gehalt des Additivs wird mit Hilfe der Verdünnungstitration (Dilution Titration – DT) ermittelt.

3.12.4.2 Reagenzien

Die Konzentrationen an Zinn und Methansulfonsäure müssen den Konzentrationen im zu analysierenden Bad entsprechen. Alle Konzentrationsangaben sind exemplarisch.

- VMS – Virgin Make-Up Solution

$$\beta(\text{Sn}) = 15 \text{ g/L}; \beta(\text{Pb}) = 2.7 \text{ g/L}; c(\text{MSA}) \approx 0.6 \text{ mol/L}$$

Die Lösung kann nur aus Zinnkonzentratlösung hergestellt werden, die reines Sn(II) in definierter Konzentration enthält. In einem 1-L-Messkolben werden zu 600 mL deionisiertem Wasser 50 mL Zinnkonzentratlösung, 6 mL Bleikonzentratlösung, 2 mL Antioxidanslösung und 65 mL Methansulfonsäure gegeben. Die Lösung wird mit deionisiertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

- Additivkonzentratlösung, unverdünnt

$$w(\text{Additiv}) = 1000 \text{ mL/L}$$

Das Additivkonzentrat wird in der Regel fertig konfektioniert vom Lieferanten vertrieben.

- Additivstandardlösung

$$w(\text{Additiv}) = 40 \text{ mL/L}$$

In einem 100-mL-Messkolben werden zu 50 mL deionisiertem Wasser 10 mL Zinnkonzentratlösung, 0.2 mL Antioxidanslösung, 0.8 mL Methansulfonsäure und 4 mL Additivkonzentrat gegeben. Die Lösung wird mit deionisiertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

3.12.4.3 Kalibrierung

100 mL Elektrolyt ohne organische Additive, die sogenannte Virgin Make-Up Solution (VMS), werden im Messgefäß vorgelegt und das Signal der Zinnabscheidung bzw. -auflösung an der rotierenden Platinelektrode (Pt-RDE) mit der Cyclic-Voltammetric-Stripping-Technik (CVS) gemessen. Anschliessend werden mehrfach jeweils 120 μL Additivstandardlösung zugesetzt, wodurch das Zinnsignal sukzessive abnimmt. Die Additionen werden fortgesetzt, bis ein definierter Endpunkt erreicht ist. Aus der zugesetzten Additivmenge wird der Kalibrierfaktor errechnet.

3.12.4.4 Analyse

Zur Bestimmung der Additivkonzentration in der Badprobe wird wieder 100 mL VMS vorgelegt und das Zinnsignal registriert. Nun werden schrittweise jeweils 120 μ L Badprobe zugesetzt. Durch das in der Probe vorhandene Additiv kann auch hier eine Abnahme des Zinnsignals beobachtet werden. Es wird so lange Probe zugesetzt, bis der definierte Endpunkt erreicht ist. Aus dem zugesetzten Probevolumen und dem Kalibrierfaktor wird die Additivkonzentration in der Probe errechnet.

Working electrode	RDE
Initial mixing time	10 s
Pretreatment (electrode preparation)	
Cleaning potential	0.5 V
Cleaning time	10 s
Equilibration potential	0.475 V
Equilibration time	5 s
Sweep	
Hydrodynamic measurement	Yes
Start potential	0.475 V
First vertex potential	-0.625 V
Second vertex potential	0.475 V
Voltage step	0.006 V
Sweep rate	0.08 V/s
No. of sweeps	3
Save last ... sweeps	2

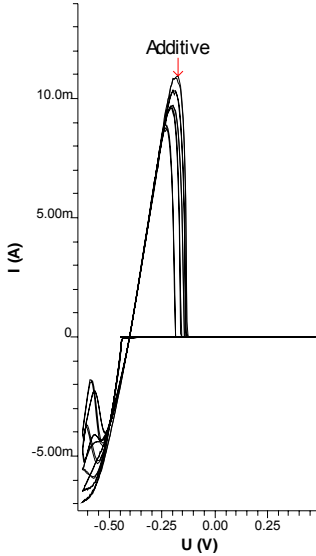


Abb. 21 Messkurven zur Bestimmung eines Additivs in einem Sn/Pb-Bad mit CVS (cyclic voltammetric stripping)

Additive
 $v = 1.038 \pm 0.012 \text{ mL (1.19\%)}$
 $z = 411.078 \pm 4.858 \text{ }\mu\text{L/L}$

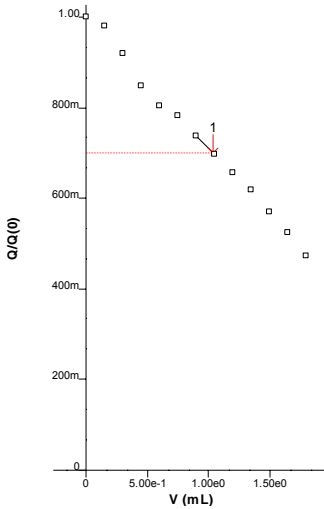


Abb. 22 Kalibrierkurve zur Bestimmung eines Additivs in einem Sn/Pb-Bad mit Verdünnungstitration.

3.13 Palladiumbäder

Bad-Typ	Hauptbestandteile	Nebenbestandteile/ Verunreinigungen	Organische Additive
Alkalische Bäder	PdCl ₂ oder Pd(NH ₄) ₂ (NO ₂) ₂ , Na ₂ SO ₄ , NH ₃	Ni, Se	
Saure Bäder	PdCl ₂ oder H ₂ PdCl ₄ , NH ₄ Cl, HCl	Cr, Ni, Se	Saccharin, Diamine

3.13.1 Chrom – Cr(VI) und Cr total

3.13.1.1 Probenvorbereitung für das Gesamtchrom

Nach der weiter unten beschriebenen Analysenmethode wird nur Cr(VI) erfasst. Der Gehalt an Cr(III) wird über die Bestimmung des Gesamtchroms ermittelt, nachdem Cr(III) mittels H₂O₂ zu Cr(VI) oxidiert wurde.

Im Abzug arbeiten!

5.0 mL Badprobe werden im Becherglas mit ca. 50 mL Reinstwasser verdünnt und der pH-Wert mit $w(\text{NaOH}) = 30\%$ auf ca. 12 gestellt. Man gibt langsam 0.5 mL $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$ zu und erwärmt, nachdem eine mögliche heftige Anfangsreaktion abgeklungen ist zum Sieden. Nach ca. 3 min lässt man abkühlen und filtriert durch ein Papierfilter in einen 100-mL-Messkolben. Becherglas und Filter werden mit Reinstwasser nachgespült. Dann füllt man mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt. (Zur Oxidation des Chroms kann auch der 705 UV Digester verwendet werden).

3.13.1.2 Reagenzien

- Grundelektrolyt: NH₃-NH₄Cl-Puffer pH = 10
13.4 g NH₄Cl und 19 mL $w(\text{NH}_3) = 25\%$ werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 250 mL verdünnt und gemischt.
- Standard: $\beta(\text{Cr}^{6+}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Cr}^{6+}) = 50 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 5.0 mL $\beta(\text{Cr}^{6+}) = 1 \text{ g/L}$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.13.1.3 Analyse

Ins Polarographiergefäß werden 0.50 mL Badprobe und 10 mL Reinstwasser (für Cr^{6+}) oder 10.0 mL vorbereitete Probelösung (für das Gesamtchrom) gegeben und mit 5 mL Grundelektrolyt versetzt. Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	DME	Start potential	-0.2 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-0.7 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	3 s	Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Cr(VI)	ca. -0.48 V
Pulse time	0.04 s		

Der Cr-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.13.2 Mangan

3.13.2.1 Reagenzien

- Grundelektrolyt:
3.81 g Natriumtetraborat-Decahydrat (CAS 1303-96-4) und 3 mL $w(\text{NaOH}) = 30\%$ werden in Reinstwasser gelöst, damit im 100-mL-Messkolben zur Marke aufgefüllt und gemischt.
- Ammoniakpuffer:
5.36 g NH_4Cl und 15 mL $w(\text{NH}_3) = 25\%$ werden in Reinstwasser gelöst, damit im 100-mL-Messkolben zur Marke aufgefüllt und gemischt.
- Standard: $\beta(\text{Mn}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Mn}) = 100 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 10.0 mL $\beta(\text{Mn}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.5 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.13.2.2 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 5 mL Reinstwasser und je 2.5 mL Grundelektrolyt bzw. Ammoniakpuffer. Nach Zugabe von 200 μL Badprobe wird mit Stickstoff entlüftet und anschliessend das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen aufgenommen:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	-1.62 V
Mode	DP	End potential	-1.25 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.006 V
Deposition potential	-1.7 V	Voltage step time	0.2 s
Deposition time	30 s	Sweep rate	0.03 V/s
Equilibration time	5 s	Peak potential Mn(II)	ca. -1.44 V
Pulse amplitude	-0.075 V		

Der Mn-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

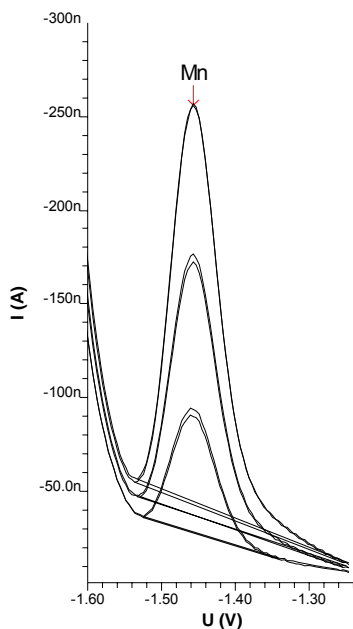


Abb. 23 Bestimmung von 8.5 mg/L Mn in einem Pd-Bad mit ASV (anodic stripping voltammetry).

3.13.3 Nickel

3.13.3.1 Reagenzien

- Grundelektrolyt: $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ -Puffer
Zu ca. 300 mL Reinstwasser werden unter Rühren 53 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ und 112.5 mL $w(\text{NH}_3) = 25\%$ gegeben. Nach dem Abkühlen wird mit Reinstwasser auf 500 mL aufgefüllt und gemischt.
- Dimethylglyoxim, Na-Salz (CAS 75006-64-3)
0.15 g DMG- Na_2 werden in 5 mL Reinstwasser gelöst. Diese Lösung ist jeden zweiten Tag frisch herzustellen.
- Standard: $\beta(\text{Ni}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Ni}) = 50 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 5.0 mL $\beta(\text{Ni}) = 1 \text{ g/L}$ und 1 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.13.3.2 Analyse

Ins Polarographiegefäß werden 10 mL Reinstwasser, 5 mL Grundelektrolyt und 200 μL Badprobe geben. Nach Zusatz von 100 μL DMG-Lösung wird mit Stickstoff entlüftet und anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen aufgenommen:

Working electrode	DME	Start potential	-0.7 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-1.2 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	3 s	Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Ni	ca. -0.95 V
Pulse time	0.04 s		

Der Ni-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.13.4 Palladium und Selen

Bei diesen Bädern lohnt es sich, auch den Pd-Gehalt voltammetrisch zu bestimmen.

3.13.4.1 Reagenzien

- Grundelektrolyt: $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ -Puffer
13.4 g NH_4Cl und 19 mL $w(\text{NH}_3) = 25\%$ werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 250 mL aufgefüllt und gemischt.
- Ammoniak: $w(\text{NH}_3) = 25\%$
- Salzsäure: $w(\text{HCl}) = 30\%$
- Standard: $\beta(\text{Pd}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Pd}) = 200 \text{ mg/L}$
Im 10-mL-Messkolben werden 2.0 mL $\beta(\text{Pd}) = 1 \text{ g/L}$ mit 2 mL Grundelektrolyt versetzt, mit Reinstwasser zur Marke aufgefüllt und gemischt.
- Standard: $\beta(\text{Se}^{4+}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Se}^{4+}) = 100 \text{ mg/L}$
Im 10-mL-Messkolben wird 1.0 mL $\beta(\text{Se}^{4+}) = 1 \text{ g/L}$ mit 2 mL Grundelektrolyt versetzt, mit Reinstwasser zur Marke aufgefüllt und gemischt.

3.13.4.2 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10 mL Reinstwasser, 2 mL Grundelektrolyt und 50 μL Badprobe. Man stellt den pH-Wert der Mischung mit Ammoniak oder Salzsäure auf genau 8.5 ein, entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend die DP-Polarogramme unter den folgenden Bedingungen auf:

	Se	Pd
Working electrode	DME	DME
Stirrer speed	2000 rpm	2000 rpm
Mode	DP	DP
Purge time	300 s	300 s
Equilibration time	3 s	3 s
Pulse amplitude	0.05 V	0.05 V
Pulse time	0.04 s	0.04 s
Start potential	-1.3 V	-0.2 V
End potential	-1.7 V	-1.0 V
Voltage step	0.006 V	0.006 V
Voltage step time	0.6 s	0.6 s
Sweep rate	0.01 V/s	0.01 V/s
Peak potential Pd		ca. -0.73 V
Peak potential Se(VI)	ca. -1.48 V	

Die Pd- bzw. Se-Gehalte werden nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

Wegen des grossen Konzentrationsunterschieds (Pd = Hauptkomponente, Se = Nebenkompone) empfiehlt es sich, die Se-Bestimmung zuerst durchzuführen!

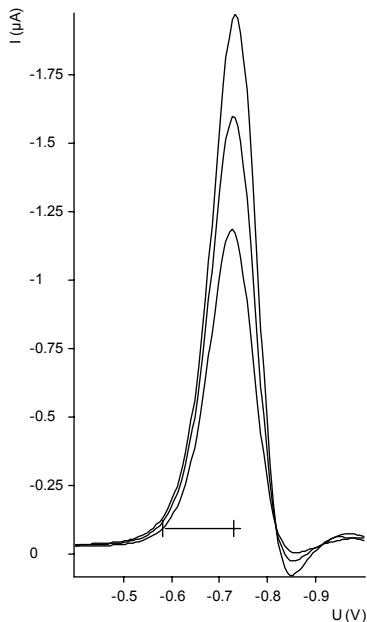


Abb. 24 Polarographische Bestimmung von 6.8 g/L Pd in einem Pd-Bad.

3.13.5 Saccharin

3.13.5.1 Reagenzien

- Ammoniakpuffer:
13.4 g NH_4Cl und 17 mL $w(\text{NH}_3) = 25\%$ werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 250 mL aufgefüllt und gemischt.
- KCN-Lösung: $w(\text{KCN}) = 10\%$
10 g KCN werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 100 mL aufgefüllt und gemischt.
- Essigsäureethylester: p.a. (CAS 141-78-6)
- Tetrachlormethan: p.a. (CAS 56-23-5)
- Standardlösung: $\beta(\text{Saccharin}) = 1 \text{ g/L}$
Im 100-mL-Messkolben werden 100 mg Saccharin (CAS 81-07-2) in $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$ gelöst, damit zur Marke aufgefüllt und gemischt.

3.13.5.2 Probenvorbereitung

Im Abzug arbeiten, es werden giftiges HCN und Lösungsmitteldämpfe freigesetzt!

Da Pd die Bestimmung stört, muss es als Cyanidkomplex abgetrennt werden. In einen Scheidetrichter gibt man 1.0 mL Badprobe, 20 mL Reinstwasser, 5 mL KCN-Lösung und mischt. Nach Zugabe von 5 mL Salzsäure und je 20 mL Essigsäureethylester bzw. Tetrachlormethan extrahiert man das Saccharin durch Ausschütteln während 2 min. Nach der Phasentrennung wird die wässrige Phase verworfen. Zur organischen Phase gibt man 20 mL Ammoniakpuffer und reextrahiert das Saccharin durch Ausschütteln während 1 min in die wässrige Phase. Nach der Phasentrennung wird die wässrige Phase in ein Becherglas abgelassen, 5 mL Salzsäure zugesetzt und kurz erhitzt, um die Lösungsmittelreste zu entfernen. Nach dem Abkühlen wird mit Reinstwasser quantitativ in einen 50-mL-Messkolben gespült, damit zur Marke aufgefüllt und gemischt.

3.13.5.3 Analyse

Ins Polarographiegefäß gibt man 10.0 mL der vorbereiteten Probelösung (entspricht 200 μ L Originalbad) und 2.5 mL Ammoniakpuffer. Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	DME	Start potential	-0.8 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-1.2 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	3 s	Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.01 V	Peak potential saccharin	ca. -1.07 V
Pulse time	0.04 s		

Der Saccharingehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.14 Rhodiumbäder

Bad-Typ	Hauptbestandteile	Nebenbestandteile/ Verunreinigungen	Organische Additive
Saure Rh-Bäder	Rh, H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄	Cu, Fe, Ni	

3.14.1 Kupfer

3.14.1.1 Reagenzien

- Grundelektrolyt: $w(\text{NH}_4\text{OOCCH}_3) = 4 \text{ mol/L}$
154 g Ammoniumacetat (CAS 631-61-8) werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 500 mL aufgefüllt und gemischt.
- Standard: $\beta(\text{Cu}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Cu}) = 10 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 1.0 mL $\beta(\text{Cu}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.1 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ zu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.14.1.2 Probenvorbereitung

5.0 mL Badprobe werden in ein Becherglas eingemessen, erwärmt und zur Trockne eingedampft. Man versetzt mit 5 mL Grundelektrolyt, erwärmt und kocht für 2...3 min. Dann lässt man abkühlen.

3.14.1.3 Analyse

Die vorbereitete Probelösung wird mit Reinstwasser quantitativ ins Polarographiergefäß gespült, mit Stickstoff entlüftet und anschliessend das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen aufgenommen:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	-0.3 V
Mode	DP	End potential	+0.2 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.006 V
Deposition potential	-0.3 V	Voltage step time	0.2 s
Deposition time	30 s	Sweep rate	0.03 V/s
Equilibration time	5 s	Peak potential Cu	ca. -0.01 V
Pulse amplitude	0.05 V		

Der Cu-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.14.2 Eisen

3.14.2.1 Reagenzien

- Grundelektrolyt: $c(\text{Ammoniumoxalat}) = 1 \text{ mol/L}$
142 g Ammoniumoxalat (CAS 6009-70-7) werden in ca. 700 mL Reinstwasser gelöst. Man stellt den pH-Wert mit $w(\text{HCl}) = 30\%$ auf 4.0 ein, füllt mit Reinstwasser auf 1 Liter auf und mischt.
- Standard: $\beta(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich und kann direkt als Standardlösung verwendet werden.

3.14.2.2 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10 mL Grundelektrolyt und 100 μL Badprobe. Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	DME	Start potential	0 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-0.4 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	3 s	Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Fe	ca. -0.18 V
Pulse time	0.04 s		

Der Fe-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.14.3 Nickel

3.14.3.1 Reagenzien

- Grundelektrolyt:
10.17 g 5-Sulfosalicylsäure Dihydrat (CAS 5965-83-3) werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 100 mL aufgefüllt und gemischt.
- Ammoniak: $w(\text{NH}_3) = 25\%$
- Dimethylglyoxim, Na-Salz (CAS 75006-64-3)
0.15 g DMG- Na_2 werden in 5 mL Reinstwasser gelöst. Diese Lösung ist jeden zweiten Tag frisch anzusetzen.

- Standard: $\beta(\text{Ni}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Ni}) = 50 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen.
Man gibt 5.0 mL $\beta(\text{Ni}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.5 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ zu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.14.3.2 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10 mL Reinstwasser und 100 μL Badprobe. Man versetzt mit 2 mL Grundelektrolyt, 1 mL Ammoniak und 100 μL DMG-Lösung, entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	DME	Start potential	-0.8 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-1.2 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	3 s	Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Ni	ca. -1.02 V
Pulse time	0.04 s		

Der Ni-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

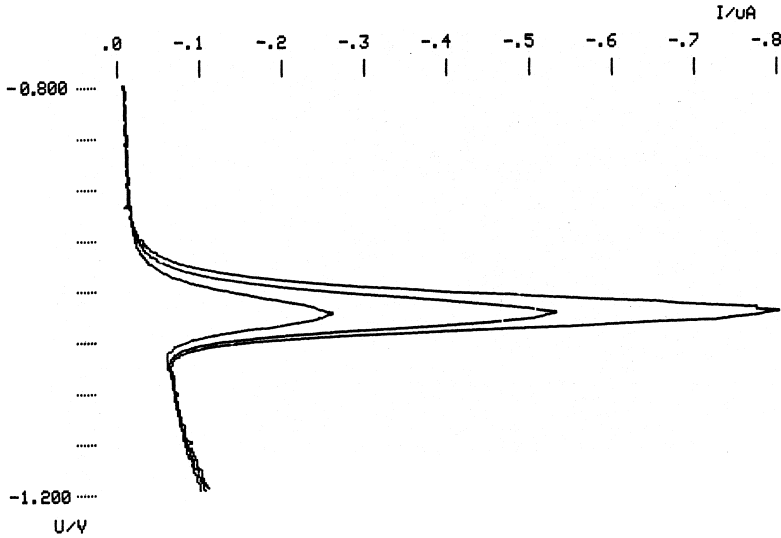


Abb. 25 Polarographische Bestimmung von 19.3 mg/L Ni in einem Rh-Bad.

3.15 Zinnbäder

Bad-Typ	Hauptbestandteile	Nebenbestandteile/Verunreinigungen	Organische Additive
Fluorboratbäder	Sn, HBF ₄ , H ₃ BO ₃	Bi, Cd, Cu, In, Ni, Pb, Zn	
Sulfatbäder	SnSO ₄ , H ₂ SO ₄	Bi, Cd, Cu, In, Ni, Pb, Zn	Alkylphenole, heterocyclische Aldehyde
Phenolsulfonatbäder	Sn, Phenolsulfonsäure	Fe, Ni Zn	Ethoxylierte β-Naphtholsulfonsäuren
Stannatbäder	K ₂ Sn(OH) ₆ , KOH	Cu, Ni, Zn	

3.16 Saure Zinnbäder

3.16.1 Bismut und Indium

3.16.1.1 Reagenzien

- Grundelektrolyt: $c(\text{HMTA}) = 2 \text{ mol/L}$
56 g Hexamethylentetramin (CAS 100-97-0) werden in Reinstwasser gelöst, damit auf 200 mL aufgefüllt und gemischt.
- Salzsäure: $w(\text{HCl}) = 30\%$
- Bi-Standard: $\beta(\text{Bi}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Bi-Standardlösung: $\beta(\text{Bi}) = 2 \text{ mg/L}$
In einen 20 mL Messkolben werden 10 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt je 2 mL Grundelektrolyt bzw. Salzsäure und $40 \mu\text{L } \beta(\text{Bi}) = 1 \text{ g/L}$ zu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt. Diese Lösung ist jeden zweiten Tag frisch anzusetzen und muss vor Gebrauch mindestens 30 min stehen gelassen werden.
- In-Standard: $\beta(\text{In}^{3+}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- In-Standardlösung: $\beta(\text{In}^{3+}) = 50 \text{ mg/L}$
In einen 20 mL Messkolben werden 10 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt je 2 mL Grundelektrolyt bzw. Salzsäure und $1.0 \text{ mL } \beta(\text{In}^{3+}) = 1 \text{ g/L}$ zu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt. Diese Lösung ist jeden zweiten Tag frisch anzusetzen und muss vor Gebrauch mindestens 30 min stehen gelassen werden.

3.16.1.2 Analyse Bi

Ins Polarographiergefäß gibt man 10 mL Reinstwasser, je 3 mL Grundelektrolyt, Salzsäure und $200 \mu\text{L}$ Badprobe. Man lässt für 25 min stehen, entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschließend das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	HMDE	Pulse amplitude	0.01 V
Stirrer speed	2000 rpm	Pulse time	0.04 s
Mode	DP	Start potential	-0.2 V
Purge time	300 s	End potential	-0.03 V
Addition purge time	60 s	Voltage step	0.006 V
Deposition potential	-0.2 V	Voltage step time	0.2 s
Deposition time	75 s	Sweep rate	0.03 V/s
Equilibration time	5 s	Peak potential Bi	ca. -0.1 V

Der Bi-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

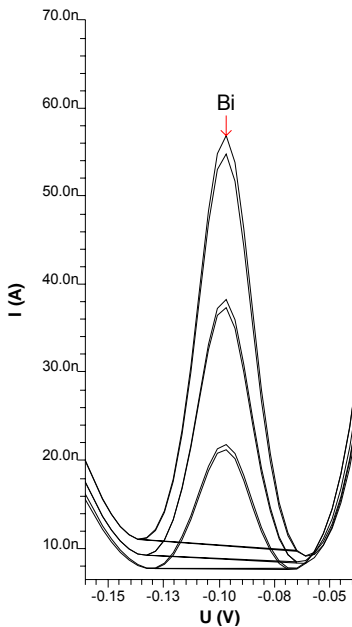


Abb. 26 Bestimmung von 1.7 mg/L Bi in einem Sn-Bad mit ASV (anodic stripping voltammetry).

3.16.1.3 Analyse In

Ins Polarographiergefäß gibt man 10 mL Reinstwasser, je 3 mL Grundelektrolyt und Salzsäure und 50 μL Badprobe. Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	HMDE	Pulse amplitude	0.05 V
Stirrer speed	2000 rpm	Pulse time	0.05 s
Mode	DP	Start potential	-0.68 V
Purge time	300 s	End potential	-0.53 V
Addition purge time	60 s	Voltage step	0.006 V
Deposition potential	-0.68 V	Voltage step time	0.2 s
Deposition time	5 s	Sweep rate	0.03 V/s
Equilibration time	5 s	Peak potential In(III)	ca. -0.60 V

Der In-Gehalt wird nach der Standardadditionmethode ermittelt.

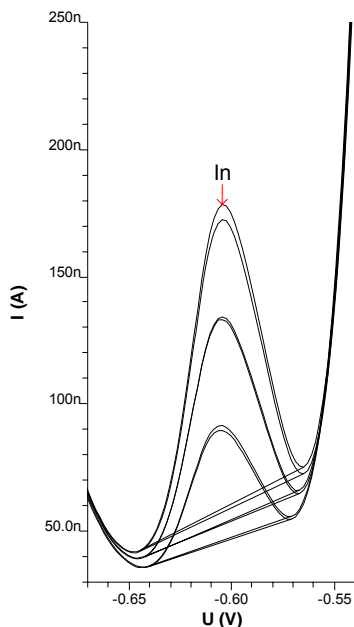


Abb. 27 Bestimmung von 61.4 mg/L In in einem Sn-Bad mit ASV (anodic stripping voltammetry).

3.16.2 Cadmium, Kupfer und Blei

3.16.2.1 Probenvorbereitung

Der sehr hohe Zinngehalt stört die Bestimmung von Cd und Pb. Zinn wird deshalb mittels Destillation als SnBr_4 abgetrennt.

In den Dreihalsrundkolben gibt man 10.0 mL Badprobe, 20 mL Reinstwasser, 10 g KBr und 30 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$. Der Kolben wird an die Destillationsapparatur angeschlossen und Stickstoff eingeleitet. Nun erhitzt man auf 230°C und hält diese Temperatur für 10 min. Nach dem Abkühlen spült man den Kolbenaufsatz mit Reinstwasser, erwärmt erneut und gibt portionenweise $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$ zu, bis der Kolbeninhalt auch beim Auftreten von SO_3 -Dämpfen klar bleibt. Nach dem Abkühlen wird der Kolbeninhalt mit Reinstwasser quantitativ in ein Becherglas gespült. Man gibt 2 g Ammoniumacetat (CAS 631-61-8) zu und neutralisiert die Mischung mit $w(\text{NaOH}) = 30\%$ auf einen pH-Wert von 4...5. Man erwärmt erneut und hält die Lösung für 1...2 min am Sieden. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit Reinstwasser in einen 100-mL-Messkolben gespült, damit zur Marke aufgefüllt und gemischt.

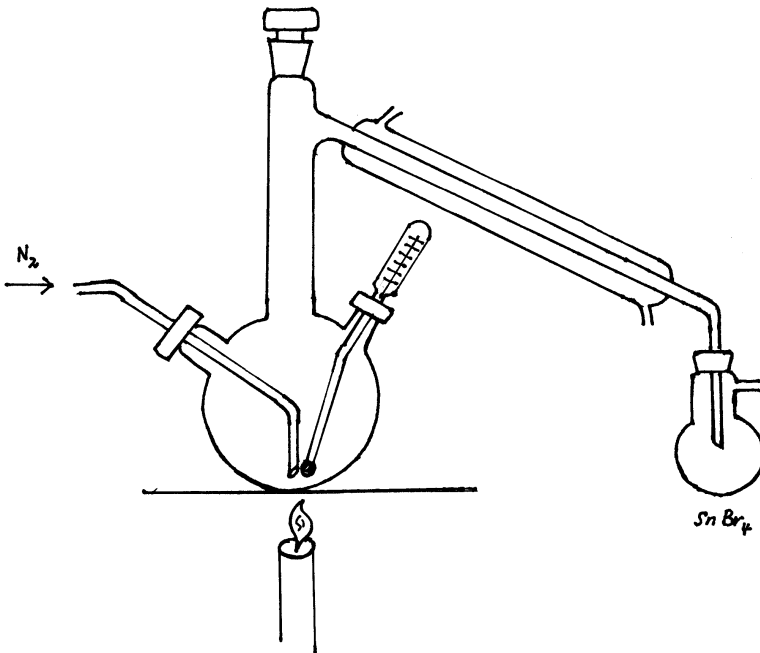


Abb. 28 Destillationsapparatur zur Entfernung des Zinns.

3.16.2.2 Reagenzien

- Standards: $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ (Me = Cd, Cu, Pb)
Diese sind gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösungen: $\beta(\text{Me}) = 10 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen.
Man gibt 1.0 mL $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.5 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ zu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.16.2.3 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10.0 mL der vorbereiteten Probelösung (entspricht 1 mL Originalbad), entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	HMDE	Start potential	-0.8 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-0.1 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.2 s
Deposition potential	-0.8 V	Sweep rate	0.03 V/s
Deposition time	60 s	Peak potential Cd	ca. -0.62 V
Equilibration time	5 s	Peak potential Pb	ca. -0.46 V
Pulse amplitude	0.01 V	Peak potential Cu	ca. -0.25 V
Pulse time	0.04 s		

Die Metallgehalte werden nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.16.3 Kupfer, Nickel und Zink

3.16.3.1 Reagenzien

- Grundelektrolyt: $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ -Puffer
Zu ca. 300 mL Reinstwasser werden unter Rühren 53 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ und 112.5 mL $w(\text{NH}_3) = 25\%$ gegeben. Nach dem Abkühlen wird mit Reinstwasser auf 500 mL aufgefüllt und gemischt.
- Dimethylglyoxim, Na-Salz: (CAS 75006-64-3)
0.15 g DMG- Na_2 werden in 5 mL Reinstwasser gelöst. Diese Lösung ist jeden zweiten Tag frisch anzusetzen.
- Standards: $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ (Me = Cu, Ni, Zn)
Diese sind gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösungen: $\beta(\text{Me}) = 50 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 5.0 mL $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ und 1 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ zu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.16.3.2 Analyse

Ins Polarographiegefäß werden 10 mL Reinstwasser, 5 mL Grundelektrolyt und 0.50 mL Badprobe gegeben. Nach Zusatz von 100 μL DMG-Lösung wird mit Stickstoff entlüftet und anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen aufgenommen:

Working electrode	DME	End potential	-1.45 V
Stirrer speed	2000 rpm	Voltage step	0.006 V
Mode	DP	Voltage step time	0.6 s
Purge time	300 s	Sweep rate	0.01 V/s
Equilibration time	3 s	Peak potential Cu	ca. -0.25 V
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Ni	ca. -0.95 V
Pulse time	0.04 s	Peak potential Zn	ca. -1.33 V
Start potential	-0.1 V		

Die Metallgehalte werden nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.17 Zinkbäder

Bad-Typ	Hauptbestandteile	Nebenbestandteile/ Verunreinigungen	Organische Additive
Alkalisches Cyanidbad	Zn(CN) ₂ , NaCN, NaOH, Na ₂ CO ₃ , Na _x S _y	Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ge, Ni, Pb, Sb, Tl	Alkylphenole, heterocyclische Aldehyde
Saures Chloridbad	ZnCl ₂ , NH ₄ Cl	Cu, Fe, Ni	Polyamine, heterocyclische Carbonylverbindungen

3.17.1 Allgemeines

Alkalische Zinkbäder müssen mit Säure aufgeschlossen werden, da die Anwesenheit von Cyanidionen die voltammetrische Bestimmung der Metalle stört.

In *sauren Zinkbädern oder Zinkelektrolyten* ist ein Aufschluss meist nicht nötig. Die entsprechende Menge Badprobe kann direkt ins Polarographiergefäß eingemessen werden.

3.17.2 Antimon

3.17.2.1 Probenvorbereitung

Im Abzug arbeiten, es bildet sich giftiges HCN!

In einen Kjeldahlkolben werden 5.0 mL Badprobe eingemessen. Dann versetzt man vorsichtig mit 5 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$, erwärmt zum Sieden und kocht für ca. 3 min. Nach dem Abkühlen überführt man die Lösung mit Reinstwasser quantitativ in einen 50-mL-Messkolben, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.17.2.2 Reagenzien

- Grundelektrolyt: $w(\text{HCl}) = 10\%$
83 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ werden im 250-mL-Messkolben mit Reinstwasser zur Marke aufgefüllt und gemischt.
- Sb-Standard: $\beta(\text{Sb}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Sb-Standardlösung: $\beta(\text{Sb}) = 10 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt je 1.0 mL $\beta(\text{Sb}) = 1 \text{ g/L}$ und $w(\text{HCl}) = 30\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.17.2.3 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10 mL Grundelektrolyt und 5.0 mL der vorbereiteten Probelösung (entspricht 0.5 mL Originalbad). Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschließend das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	-0.3 V
Mode	DP	End potential	0 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.006 V
Deposition potential	-0.3 V	Voltage step time	0.2 s
Deposition time	30 s	Sweep rate	0.03 V/s
Equilibration time	5 s	Peak potential Sb	ca. -0.10 V
Pulse amplitude	0.01 V		

Der Sb-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.17.3 Bismut

3.17.3.1 Probenvorbereitung

Im Abzug arbeiten, es bildet sich giftiges HCN!

In einen Kjeldahlkolben werden 5.0 mL Badprobe eingemessen und mit ca. 10 mL Reinstwasser verdünnt. Man gibt vorsichtig 3 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ zu, erwärmt und dampft bis zum Auftreten von SO_3 -Dämpfen ein. Nach dem Abkühlen überführt man die Lösung mit Reinstwasser quantitativ in einen 100-mL-Messkolben, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.17.3.2 Reagenzien

- Grundelektrolyt: $w(\text{HCl}) = 6\%$
50 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ werden im 250-mL-Messkolben mit Reinstwasser zur Marke aufgefüllt und gemischt.
- Bi-Standard: $\beta(\text{Bi}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Bi-Standardlösung: $\beta(\text{Bi}) = 2 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser und 20 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ eingemessen. Nach Zugabe von 200 μL $\beta(\text{Bi}) = 1 \text{ g/L}$ füllt man mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.17.3.3 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10.0 mL der vorbereiteten Probelösung (entspricht 0.5 mL Originalbad) und 10 mL Grundelektrolyt. Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	-0.3 V
Mode	DP	End potential	-0.05 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.006 V
Deposition potential	-0.3 V	Voltage step time	0.2 s
Deposition time	60 s	Sweep rate	0.03 V/s
Equilibration time	5 s	Peak potential Bi	ca. -0.14 V
Pulse amplitude	0.05 V		

Der Bi-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.17.4 Cadmium, Kupfer und Blei

3.17.4.1 Probenvorbereitung

Im Abzug arbeiten, es bildet sich giftiges HCN!

In einen Kjeldahlkolben werden 10.0 mL Badprobe eingemessen und mit ca. 10 mL Reinstwasser verdünnt. Man gibt vorsichtig 5 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ zu, erwärmt und dampft bis zum Auftreten von SO_3 -Dämpfen ein. Nach dem Abkühlen wird der Kolbeninhalt mit Reinstwasser quantitativ in ein Becherglas gespült. Man gibt 3 g Ammoniumacetat (CAS 631-61-8) zu und neutralisiert die Mischung mit $w(\text{NaOH}) = 30\%$ auf einen pH-Wert von 4...5. Man erwärmt und hält die Lösung für 1 bis 2 min am Sieden. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit Reinstwasser in einen 100-mL-Messkolben gespült, damit zur Marke aufgefüllt und gemischt.

3.17.4.2 Reagenzien

- Standards: $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ (Me = Cd, Cu, Pb)
Diese sind gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösungen: $\beta(\text{Me}) = 10 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen.
Man gibt 1.0 mL $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.5 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.17.4.3 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10.0 mL der vorbereiteten Probelösung (entspricht 1 mL Originalbad), entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	HMDE	Start potential	-0.8 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-0.1 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.2 s
Deposition potential	-0.8 V	Sweep rate	0.03 V/s
Deposition time	60 s	Peak potential Cd	ca. -0.62 V
Equilibration time	5 s	Peak potential Pb	ca. -0.46 V
Pulse amplitude	0.01 V	Peak potential Cu	ca. -0.25 V
Pulse time	0.04 s		

Die Metallgehalte werden nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.17.5 Cobalt und Nickel

3.17.5.1 Probenvorbereitung

Im Abzug arbeiten, es bildet sich giftiges HCN!

In einen Kjeldahlkolben wird 1.0 mL Badprobe eingemessen und mit ca. 10 mL Reinstwasser verdünnt. Man gibt vorsichtig 1 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ zu, erwärmt und dampft bis zum Auftreten von SO_3 -Dämpfen ein. Nach dem Abkühlen wird der Kolbeninhalt mit Reinstwasser in einen 100-mL-Messkolben gespült, damit zur Marke aufgefüllt und gemischt.

3.17.5.2 Reagenzien

- Grundelektrolyt: $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ -Puffer
Zu ca. 300 mL Reinstwasser werden unter Rühren 53 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ und 112.5 mL $w(\text{NH}_3) = 25\%$ gegeben. Nach dem Abkühlen wird mit Reinstwasser auf 500 mL aufgefüllt und gemischt.
- Ammoniak: $w(\text{NH}_3) = 25\%$
- Dimethylglyoxim, Na-Salz (CAS 75006-64-3)
0.15 g DMG- Na_2 werden in 5 mL Reinstwasser gelöst. Diese Lösung ist jeden zweiten Tag frisch anzusetzen.
- Standards: $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ (Me = Co, Ni)
Diese sind gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösungen: $\beta(\text{Me}) = 10 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 1.0 mL $\beta(\text{Me}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.5 mL $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.17.5.3 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 1.0...10.0 mL der vorbereiteten Probelösung (eventuell mit Reinstwasser auf 10 mL ergänzen; entsprechend 0.01...0.1 mL Originalbad) und 0.5 mL Grundelektrolyt. Man stellt den pH-Wert der Mischung mit Ammoniak auf 8.5 bis 9 ein, gibt 100 μL DMG-Lösung zu und entlüftet mit Stickstoff. Anschliessend wird das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen aufgenommen:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	-0.7 V
Mode	DP	End potential	-1.15 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.004 V
Deposition potential	-0.7 V	Voltage step time	0.2 s
Deposition time	30 s	Sweep rate	0.02 V/s
Equilibration time	5 s	Peak potential Ni	ca. -0.95 V
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Co	ca. -1.07 V

Die Metallgehalte werden nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

3.17.5.4 Bemerkungen

Nach dieser Methode können noch sehr kleine Co- bzw. Ni-Gehalte bestimmt werden. Auf der anderen Seite ist der Bestimmungsbereich auch nach oben begrenzt. Es sollten inklusive Aufstockungen nicht mehr als 100 µg/L Co oder Ni vorhanden sein, da sonst die Oberfläche der HMDE durch den angereicherten DMG-Komplex überladen wird.

3.17.6 Eisen

3.17.6.1 Probenvorbereitung

Im Abzug arbeiten, es bildet sich giftiges HCN!

In einen Kjeldahlkolben werden 10.0 mL Badprobe eingemessen und mit ca. 10 mL Reinstwasser verdünnt. Man gibt vorsichtig 6 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ zu, erwärmt und dampft bis zum Auftreten von SO_3 -Dämpfen ein. Nach dem Abkühlen überführt man die Lösung mit Reinstwasser quantitativ in einen 100-mL-Messkolben, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.17.6.2 Reagenzien

- Grundelektrolyt: Citrat/EDTA
14.7 g Trinatriumcitrat-Dihydrat (CAS 6132-04-3) und 18.6 g $\text{Na}_2\text{EDTA} \times 2 \text{H}_2\text{O}$ (CAS 6381-92-6) werden in ca. 200 mL Reinstwasser gelöst. Man stellt den pH-Wert mit $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ auf 6.0 ein, füllt nach dem Abkühlen mit Reinstwasser auf 250 mL auf und mischt.
- Ammoniak: $w(\text{NH}_3) = 25\%$
- Standard: $\beta(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Fe}^{3+}) = 50 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 5.0 mL $\beta(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ g/L}$ und 0.2 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.17.6.3 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10.0 mL der vorbereiteten Probelösung (entspricht 1 mL Originalbad) und 10 mL Grundelektrolyt. Man stellt den pH-Wert der Lösung mit Ammoniak auf 6.0 ein, entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Polarogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	DME	Start potential	+0.1 V
Stirrer speed	2000 rpm	End potential	-0.3 V
Mode	DP	Voltage step	0.006 V
Purge time	300 s	Voltage step time	0.6 s
Equilibration time	3 s	Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.05 V	Peak potential Fe(III)	ca. -0.09 V
Pulse time	0.04 s		

Der Fe-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

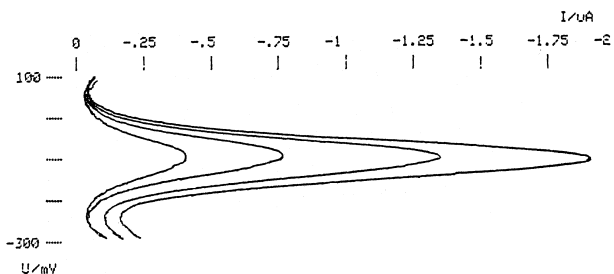


Abb. 29 Polarographische Bestimmung von 97 mg/L Fe in einem Zn-Bad.

3.17.7 Germanium

3.17.7.1 Probenvorbereitung

Im Abzug arbeiten, es bildet sich giftiges HCN!

In einen Kjeldahlkolben werden 10.0 mL Badprobe eingemessen und mit ca. 10 mL Reinstwasser verdünnt. Man gibt vorsichtig 6 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ zu, erwärmt und dampft bis zum Auftreten von SO_3 -Dämpfen ein. Nach dem Abkühlen überführt man die Lösung mit Reinstwasser in einen 100-mL-Messkolben, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.17.7.2 Reagenzien

- Schwefelsäure: $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$
- Pyrocatecholviolett: $c(\text{PCV}) = 0.001 \text{ mol/L}$
 38.6 mg Pyrocatecholviolett (CAS 115-41-3) werden in 10 mL Reinstwasser gelöst. 1.0 mL davon werden mit Reinstwasser auf 10 mL verdünnt.
- Standard: $\beta(\text{Ge}) = 1 \text{ g/L}$
 Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{Ge}) = 1 \text{ mg/L}$
 In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen. Man gibt 100 μL $\beta(\text{Ge}) = 1 \text{ g/L}$ und 1 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.17.7.3 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10.0 mL der vorbereiteten Probelösung (entspricht 1 mL Originalbad), 5 mL Reinstwasser und 0.25 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$. Dann setzt man 75 μL Pyrocatecholviolettlösung zu, entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	-0.2 V
Mode	DP	End potential	-0.45 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.006 V
Deposition potential	-0.25 V	Voltage step time	0.2 s
Deposition time	5 s	Sweep rate	0.03 V/s
Equilibration time	10 s	Peak potential Ge	ca. -0.34 V
Pulse amplitude	0.05 V		

Der Ge-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

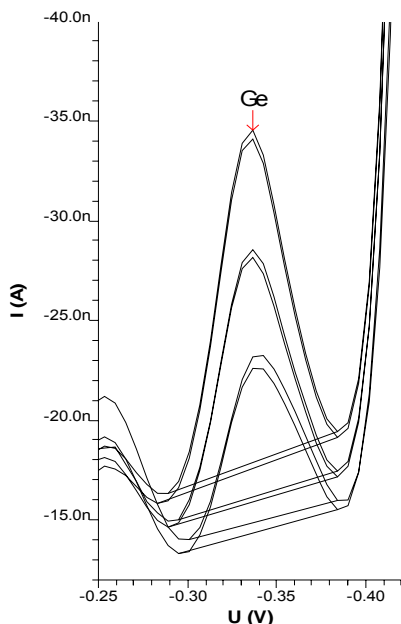


Abb. 30 Bestimmung von 19.5 µg/L Ge in einem Zn-Bad mit AdSV (adsorptive stripping voltammetry)

3.17.8 Thallium

3.17.8.1 Probenvorbereitung

Im Abzug arbeiten, es bildet sich giftiges HCN!

In einen Kjeldahlkolben werden 10.0 mL Badprobe eingemessen und mit ca. 10 mL Reinstwasser verdünnt. Dann gibt man vorsichtig 6 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ zu, erwärmt und dampft bis zum Auftreten von SO_3 -Dämpfen ein. Nach dem Abkühlen überführt man die Lösung mit Reinstwasser in einen 100-mL-Messkolben, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.17.8.2 Reagenzien

- Salzsäure: $w(\text{HCl}) = 30\%$
- Permanganatlösung: $c(\text{KMnO}_4) = 0.02 \text{ mol/L}$
Diese ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Ascorbinsäurelösung:
1 g Ascorbinsäure (CAS 50-81-7) wird in 50 mL Reinstwasser gelöst.

- Standard: $\beta(\text{TI}^+) = 1 \text{ g/L}$
Dieser ist gebrauchsfertig im Handel erhältlich.
- Standardlösung: $\beta(\text{TI}^+) = 1 \text{ mg/L}$
In einen 100-mL-Messkolben werden ca. 50 mL Reinstwasser eingemessen.
Man gibt 100 μL $\beta(\text{TI}^+) = 1 \text{ g/L}$ und 1 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ dazu, füllt mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

3.17.8.3 Analyse

Ins Polarographiergefäß gibt man 10.0 mL der vorbereiteten Probelösung (entspricht 1 mL Originalbad). Nach Zugabe von 0.5 mL $w(\text{HCl}) = 30\%$ und 100 μL Permanganatlösung rührt man für ca. 1 min und gibt dann so lange tropfenweise Ascorbinsäurelösung zu, bis die Rosafärbung verschwindet. Man entlüftet mit Stickstoff und nimmt anschliessend das DP-Stripping-Voltammogramm unter den folgenden Bedingungen auf:

Working electrode	HMDE	Pulse time	0.04 s
Stirrer speed	2000 rpm	Start potential	-0.6 V
Mode	DP	End potential	-0.3 V
Purge time	300 s	Voltage step	0.006 V
Deposition potential	-0.6 V	Voltage step time	0.2 s
Deposition time	30 s	Sweep rate	0.03 V/s
Equilibration time	5 s	Peak potential TI(I)	ca. -0.44 V
Pulse amplitude	0.05 V		

Der TI-Gehalt wird nach der Standardadditionsmethode ermittelt.

4 Anhang

4.1 Application Bulletins

- Nr. 036 Polarographische Analysen – Halbstufenpotentiale von Metallionen
- Nr. 074 Voltammetrische Analysemethoden für Thallium, Antimon, Bismut, Eisen, Kupfer und Vanadium
- Nr. 076 Polarographische Bestimmung von Nitrilotriessigsäure (NTA) und Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) gemäss DIN 48413 Teil 5
- Nr. 110 Polarographische Bestimmung von freiem Cyanid
- Nr. 113 Inversvoltammetrische Bestimmung von Cadmium, Blei, und Kupfer in Lebensmitteln, Abwässern und Klärschlamm nach vorherigem Aufschluss
- Nr. 114 Polarographische Bestimmung von fünf Metallen (Kupfer, Cobalt, Nickel, Zink und Eisen) in einem Arbeitsgang
- Nr. 116 Voltammetrische Bestimmung kleiner Chrommengen
- Nr. 146 Polarographische Bestimmung von Molybdäns Spuren in Wässern
- Nr. 147 Simultane Spurenbestimmung von sieben Metallen in «Electronic grade»-Materialien mit Hilfe der Inversvoltammetrie (Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn)
- Nr. 176 Bestimmung von Zinn und Blei mit Stripping Voltammetrie
- Nr. 199 Polarographische Bestimmung von Sulfid und Sulfit
- Nr. 220 Voltammetrische Bestimmung von Platin und Rhodium im Ultraspurenbereich
- Nr. 231 Voltammetrische Bestimmung von Zink, Cadmium, Blei, Kupfer, Thallium, Nickel und Cobalt in Wasserproben nach DIN 38406 Teil 16
- Nr. 266 Bestimmung von Titan und Uran mittels Adsorptiver Stripping-Voltammetrie
- Nr. 276 Validierung von Metrohm-Voltammetrie-Geräten mit Hilfe von Standard-Arbeitsanweisungen

4.2 Application Notes

- V-1 Iron, cadmium, lead and copper in cobalt acetate solution
- V-15 Nickel, antimony, cadmium, thallium and copper in neutral, highly concentrated zinc solution
- V-16 Nickel, iron and copper in a silver plating bath
- V-17 Chromium and selenium in a silver plating bath
- V-18 Tin and lead in organo plating bath
- V-19 Lead in nickel plating bath
- V-20 Zinc, lead and iron in NH_4Cl and CuSO_4
- V-21 Chromium and nickel in NH_4Cl and CuSO_4
- V-22 Antimony and bismuth in alkaline ZnO solution in one run
- V-23 Aluminium in alkaline ZnO solution
- V-24 Copper and chromium in etching bath
- V-25 Iron in a nickel sulphamate bath containing surfactants
- V-26 Iron and zinc in a nickel sulphate bath containing surfactants
- V-27 Copper in nickel sulphate bath containing surfactants
- V-30 Zinc, cadmium, lead, nickel and cobalt in FeCl_3 solution 40%
- V-49 Standard buffers and reagents in voltammetry
- V-50 Concentrations and standards in voltammetry
- V-61 Speciation of Fe(III) and Fe(II) in standard
- V-72 Determination of NTA and EDTA in waste water
- V-76 Determination of cobalt in gold plating baths
- V-77 Determination of nickel and cobalt in concentrated zinc solutions
- V-78 Determination of antimony in zinc solution
- V-79 Determination of germanium in electroplating baths
- V-80 Determination of germanium in lead
- V-83 Zn, Cd, Pb and Cu in waste water after UV digestion
- V-84 Total chromium in waste water after UV digestion
- V-105 Tl besides excess of Cd in zinc plant electrolyte
- V-106 Ni in waste water after UV digestion
- V-107 Sn in waste water after UV digestion
- V-108 Tl in waste water after UV digestion
- V-110 Cr in waste water after UV digestion

- V-111 Ge in zinc plant electrolyte
- V-112 Thiourea in nickel plating baths
- V-128 Fe(total) in a Cr electroplating bath
- V-133 Suppressor Copper Gleam 2001 Carrier (Rohm and Haas) in acid copper baths
- V-134 Brightener Copper Gleam 2001 Additive (Rohm and Haas) in acid copper baths
- V-139 Thiourea in acid copper baths
- V-140 Sb(total) in acid copper baths
- V-141 Suppressor MACuSpec PPR 100 Wetter (MacDermid) in acid copper baths
- V-142 Brightener MACuSpec PPR 100 (MacDermid) in acid copper baths
- V-143 Suppressor Multibond 100 Part A20 (MacDermid) in tin baths
- V-144 Suppressor ShipleyRonal TP (Rohm and Haas) in acid copper baths
- V-145 Suppressor Solderon ST-200 Primary (Rohm and Haas) in tin baths
- V-148 Ni in Ni plating bath
- V-149 Co in Ni plating bath
- V-150 Cu in Ni plating bath
- V-151 Sb(III) and Sb(total) in electroless Ni bath
- V-152 TI in Au bath
- V-153 Au(I) in Au bath
- V-154 NTA in cyanidic Au bath
- V-155 Suppressor Thrucup EVF-B (Uyemura) in acid copper baths
- V-156 Brightener Thrucup EVF-1A in acid Cu bath (Uyemura)
- V-157 Leveler Thrucup (Uyemura) in acid copper baths
- V-158 In in Sn bath
- V-159 Bi in Sn bath
- V-160 Pd in activator
- V-161 Cu in Cu bath
- V-163 Fe in degreasing bath
- V-164 Ti in Ti pickle bath
- V-165 Zn in phosphatation bath
- V-166 Ni in phosphatation bath
- V-167 Cd in phosphatation bath
- V-168 Pb in phosphatation bath

- V-177 Fe in Cr bath (triethanolamine-bromate-method)
- V-182 Suppressor «Top Lucina α -M» (Okuno Chemical Industries) in acid copper baths
- V-183 Brightener «Top Lucina α -2» (Okuno Chemical Industries) in acid copper baths
- V-184 Leveler «Top Lucina α -3» (Okuno Chemical Industries) in acid copper baths