

# Wasseranalytik



Qualitätssicherung von Wasser

## Im Wasser steckt mehr als uns lieb ist...

02

Thales von Milet (ca. 625-545 v. Chr.), einer der ersten griechischen Naturphilosophen und einer der «sieben Weisen», bezeichnete das Wasser als den Ursprung aller Dinge, in das alles wieder zurückkehrt. Diese Erkenntnis erhält vor dem Hintergrund der mittlerweile 1700 im Wasser nachweisbaren, meist anthropogen eingetragenen Substanzen eine vollkommen neue Bedeutung. Als Nahrungs- und Energiequelle, beim Gebrauch in der Bewässerung, als Lösungs-, Reinigungs- oder Kühlmittel sowie als Transportweg und Vorfluter wird Wasser mit Düngemitteln, Pestiziden, Arzneistoffen, Hormonen, Schwermetallverbindungen, Körperpflege- und Syntheseprodukten kontaminiert. Auf Grund der damit verbunde-

nen gesundheitlichen Gefährdungen hat die Weltgesundheitsorganisation (WHO) für ca. 200 Wasserinhaltsstoffe Leitwerte erlassen. Diese bilden mit den hydrogeologischen Rahmenbedingungen der entsprechenden Länder die Grundlage für die Festlegung von länderspezifischen Grenzwerten. In den meisten Staaten ist deshalb Wasser Gegenstand einer Fülle von Gesetzen, Vorschriften und Normen.

Metrohm bietet für viele dieser Normen und Vorschriften robuste, zuverlässige und sehr präzise Analysengeräte und Analysemethoden an.



# Ausgewählte Normen aus dem Bereich der Wasseranalytik

Die folgenden Normen beschreiben die Messung der Leitfähigkeit und des pH-Wertes sowie die Bestimmung von Anionen und Kationen in verschiedenen Wässern. Metrohm-Geräte erfüllen sämtliche in den jeweiligen Normen festgelegten Mindestanforderungen und Grenz-

werte. Während einige Normen die simultane Bestimmung mehrerer Analyten beschreiben (z.B. EPA 300.1), kann ein und derselbe Analyt (z.B. Chlorid), je nach vorgeschriebenem Grenzwert und Probenmatrix, auch mittels verschiedener Analysetechniken bestimmt werden.

Parameter	Norm	Matrix	Methode	Seite
pH-Wert	DIN 38404-5	Alle Wässer	pH-Wert-Messung	4
	EPA 150.1	Abwasser Meerwasser Saurer Regen Trinkwasser	pH-Wert-Messung	
	USP <791>	Reinstwasser (Pharma)	pH-Wert-Messung	
Leitfähigkeit	DIN EN 27888	Trinkwasser	Leitfähigkeitsmessung	5
	EPA 120.1	Abwasser Meerwasser Saurer Regen Trinkwasser	Leitfähigkeitsmessung	
	USP <645>	Reinstwasser (Pharma)	Leitfähigkeitsmessung	
Gesamthärte Ca, Mg	EPA 130.2	Abwasser Trinkwasser	Titration	6
	EN ISO 9963	Abwasser Trinkwasser	Titration	
	DIN 38406-3	Abwasser Trinkwasser	Titration	
Alkalinität als CaCO <sub>3</sub>	EPA 310.1	Abwasser Meerwasser Trinkwasser	Titration	6
Cl <sup>-</sup>	DIN 38405-1	Abwasser Trinkwasser	Titration	6
Anionen, z.B. F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , etc.	EPA 300.1, Part A	Abwasser Trinkwasser	Ionenchromatographie	8
Oxyhalogenide	EPA 300.1, Part B	Abwasser Trinkwasser	Ionenchromatographie	8
	EPA 317.0	Trinkwasser	Ionenchromatographie	
	EPA 326.0	Trinkwasser	Ionenchromatographie	
	ASTM D 6581	Trinkwasser	Ionenchromatographie	
Kationen, z.B. Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , etc.	ASTM D 6919	Abwasser Reinstwasser	Ionenchromatographie	10
	ISO 14911	Abwasser Reinstwasser	Ionenchromatographie	
pH-Wert Leitfähigkeit Anionen Kationen	Verschiedene	Alle Wässer	TitriC (Titration und Ionenchromatographie)	12
Zn, Cd, Pb, Cu, Tl, Ni, Co	DIN 38406-16	Abwasser Reinstwasser	Voltammetrie	17
U	DIN 38406-17	Grundwasser Rohwasser Trinkwasser	Voltammetrie	17
CN <sup>-</sup>	Probenvorbereitung gemäss DIN 38405-13	Abwasser Trinkwasser	Voltammetrie	17
Cd, Pb, Cu, Fe <sup>II</sup> /Fe <sup>III</sup> , Cr <sup>VI</sup>	–	Meerwasser	Voltammetrie	18
Cu, Fe, Zn, Co	–	Kesselspeisewasser Kühlwasser	Voltammetrie	19
pH-Wert, Leitfähigkeit und Parameter, die sich mit Titration und Voltammetrie bestimmen lassen	Prozessabhängige Grenzwertvorgaben	Abwasser Kesselspeisewasser Kühlwasser Prozesswasser Trinkwasser	Prozessanalytik	20

# pH-Wert- und Leitfähigkeitsmessung

04

Der pH-Wert ist der wohl am häufigsten gemessene Parameter von wässrigen Lösungen – von der mobilen Messung in Trink-, Oberflächen-, Grund- und Abwässern bis hin zur präzisen Bestimmung des pH-Wertes von Wasser für den pharmazeutischen Gebrauch. Wo auch immer der pH-Wert bestimmt wird, Metrohm bietet für jede Anwendung die optimale Lösung.

## Trinkwasser

### pH-Wert-Bestimmung mit 826 pH mobile und 827 pH lab

Ob routinemässige pH-Wert-Messung im Labor oder im mobilen Einsatz – in keinem dieser Fälle müssen Sie auf GLP verzichten: 3-Punkt-Kalibrierung, automatische Puffererkennung, Temperaturkompensation, Probenidentifikation, GLP-konformer Ausdruck und grosser Messwertspeicher – all das zu einem äusserst attraktiven Preis.

### pH-Wert, Chlorid, Fluorid und Ammonium mit 780 pH Meter oder 781 pH/Ion Meter

Das 780 pH Meter ist die erste Wahl, wenn Sie es ganz genau wissen wollen: 5-Punkt-Kalibrierung, Rührerkontrolle, Elektrodentest für pH-Glaselektroden, Methodenspeicher und RS232-Schnittstelle.

Das 781 pH/Ion Meter erlaubt zusätzlich zur pH-Messung die Bestimmung einzelner Ionen (z.B.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) entweder per Direktmessung oder mittels voll automatischer Standardaddition mit einem Dosimaten.



### 856 Conductivity Module und 867 pH Module

Dank der 5-Ring-Messzellen ist das neue 856 Conductivity Module ideal für die Messung in Trinkwasser nach DIN EN 27888 und auch EPA 120.1 geeignet. Der grosse Linearitätsbereich erlaubt die Messung verschiedenster Wässer ohne Neukalibrierung. Die Kombination des 856 Conductivity Module mit dem 867 pH Module erlaubt sogar die gleichzeitige Messung der Leitfähigkeit und des pH-Wertes im gleichen Gefäss.

### 5-Ring-Leitfähigkeitsmesszellen

Die neuartigen 5-Ring-Messzellen zeichnen sich vor allem durch ihren grossen Linearitätsbereich von 0.005...100 mS/cm aus, d.h. von Trinkwasser bis hin zu Meerwasser kann ohne zwischenzeitliche Kalibrierung gemessen werden.

### Wasser für den pharmazeutischen Gebrauch (water for injection)

#### Leitfähigkeit

Besonders strenge Vorschriften gelten für die Messung der Leitfähigkeit von Wasser für den pharmazeutischen Gebrauch (water for injection) nach USP <645>. Neben höchster Präzision müssen auch alle Vorgaben der US-FDA-Vorschrift 21 CFR Part 11 eingehalten werden. Letzteres garantiert das 856 Conductivity Module in Verbindung mit dem 840 Touch Control oder der Software PC Control.

#### Leitfähigkeitsmesszelle (Edelstahl) mit Pt 1000

Diese Messzelle wurde speziell für die Messung in Wässern mit sehr geringer Leitfähigkeit entwickelt. Die robuste Edelstahlkonstruktion ist leicht zu reinigen und eignet sich ideal für Leitfähigkeiten <300  $\mu$ S/cm, somit speziell auch für die Messung von Wässern für den pharmazeutischen Gebrauch.

#### pH-Wert

Für die Messung des pH-Wertes nach USP <791> bietet das 867 pH Module alles Nötige: Es erfüllt die Anforderungen von FDA 21 CFR Part 11, und zwar dank 840 Touch Control oder PC Control, intelligenten Sensoren, Elektrodentest und 5-Punkt-Kalibrierung. Die Messung der Leitfähigkeit und des pH-Wertes kann durch die Kombination des 856 Conductivity Module mit dem 867 pH Module im gleichen Gefäss erfolgen.



# Titration

06

## Carbonathärte (temporäre Härte, Alkalinität oder Säurebindungsvermögen)

Die Bestimmung der temporären Härte erfolgt mittels Endpunkttitration mit dem Titranten 0.1 mol/L HCl. Die kombinierte pH-Glaselektrode Aquatrode plus wurde speziell für Anwendungen in wässrigen Lösungen entwickelt. Das schnell ansprechende Membranglas und das Festschliffdiaphragma garantieren präzise, rauscharme Messwerte und Titrationsergebnisse, von Reinstwasser bis hin zu Wässern mit hohen Salzgehalten.

## Calcium und Magnesium

Die Bestimmung der Gesamthärte erfolgt mittels komplexometrischer Titration mit dem Titranten  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  und einer Ca-selektiven Elektrode. Je nach Konzentrationsverhältnis Ca/Mg kann auch direkt zwischen Calcium- und Magnesiumhärte unterschieden werden.

## Fluorid

Je nach Konzentration erfolgt die Bestimmung von Fluorid mittels Fällungstitration mit dem Titranten  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , oder mit der F-selektiven Elektrode. Bei tieferen Konzentrationen empfiehlt sich die direktpotentiometrische Bestimmung oder die Standardadditions-Methode.

## Chlorid

Die Bestimmung des Chlorids erfolgt mittels potentiometrischer Titration mit dem Titranten  $\text{AgNO}_3$  und einer kombinierten Ag-Ring-Elektrode, der Ag-Titrode, nach vorhergehender pH-Wert-Einstellung mit Salpetersäure. Die wartungsfreie Ag-Titrode verwendet eine pH-Glasmembran als Referenzelektrode, wodurch Diaphragma-probleme sowie das regelmässige Nachfüllen des Elektrolyten entfallen.

Ob Einzelbestimmung oder Bestimmung mehrerer Parameter (z.B. pH-Wert, Leitfähigkeit, Alkalinität und Gesamthärte) in einem Probendurchlauf unter Verwendung eines Probenwechslers – mit den Titratoren und den Automationslösungen von Metrohm kann für individuelle Wünsche ein voll automatisiertes Titrationssystem massgeschneidert werden. Dank paralleler Abläufe spart dies nicht nur Zeit, sondern erhöht auch die Präzision und Wiederholbarkeit der Bestimmungen.

Die Titrationssoftware *tiamo*<sup>TM</sup> erlaubt zudem die Einbindung von Drittgeräten, zum Beispiel für Trübungsmessungen nach DIN EN ISO 7027, oder für Bestimmungen der Färbung nach DIN EN ISO 7887.



809 Titrando – der Alleskönner

Aquatrode plus mit Pt 1000



# Ionenchromatographie

08

Die moderne Ionenchromatographie (IC) erlaubt die effiziente Trennung und Bestimmung anorganischer und niedermolekularer organischer Anionen und Kationen. Verschiedene Trennmechanismen und Detektionsarten sowie die Möglichkeit der Automatisierung und Probenvorbereitung machen die IC zur Routinemethode in der Wasser- und Umweltanalytik.

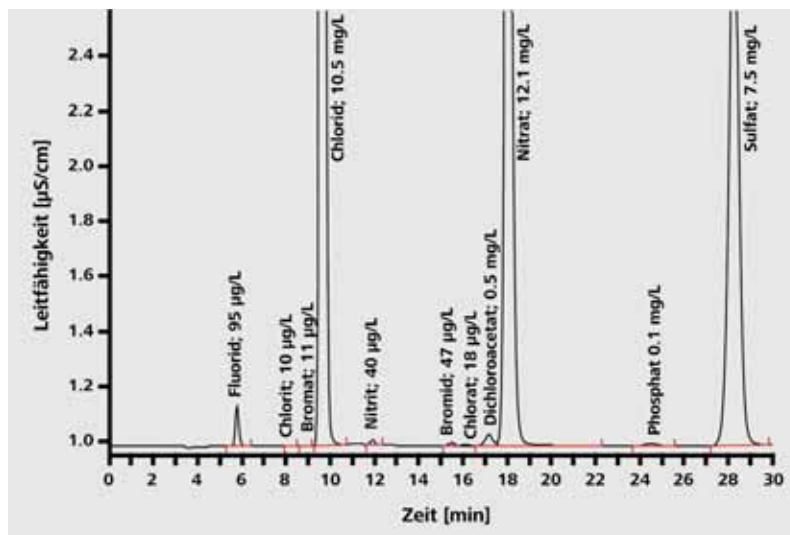
## Trink- und Mineralwasser

### Oxyhalogenide und Standardanionen nach EPA-Methode 300.1

Chlorat, Chlorit und Bromat sind Nebenprodukte, die bei der Desinfektion des Trink- und Mineralwassers durch Oxi-

dation der Halogenide entstehen und deren Konzentration auf Grund ihrer vermuteten karzinogenen Eigenschaften kontrolliert werden muss.

Vor der Injektion passieren die Proben die direkt am 858 Professional IC Sample Processor installierte Ultrafiltrationszelle. Probenvorbereitung und Analyse laufen voll automatisch ab. Gerätesteuerung, Datenerfassung und -management sowie Systemüberwachung erfolgen durch die intelligente Chromatographie-Software MagIC Net™. Die klaren Symbole, die übersichtliche Darstellung und intuitive Bedienung machen die Analyse denkbar einfach.



Trinkwasserprobe, aufgestockt mit je 10 µg/L  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ , je 40 µg/L  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ , 100 µg/L  $\text{PO}_4^{3-}$ , 500 µg/L Dichloroacetat; Säule: Metrosep A Supp 7 – 250 (6.1006.630); Eluent: 3.6 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0.8 mL/min; Säulentemperatur: 45 °C; Probenvolumen: 20 µL





### Bromat in Trinkwasser

Auf Grund der potenziell karzinogenen Eigenschaften des Bromats, welches bei der Ozonisierung von Trinkwasser entstehen kann, kommt dieser Bestimmung eine sehr grosse Bedeutung zu. Je nach geforderter Nachweisgrenze kommen verschiedene Detektionsmethoden zum Einsatz: Die Leitfähigkeitsdetektion mit chemischer

Suppression erlaubt die Bestimmung von Bromat im unteren  $\mu\text{g/L}$ -Bereich. Im  $\text{ng/L}$ -Bereich lässt sich Bromat mittels IC/MS-Kopplung oder Nachsäulenderivatisierung mit Kaliumiodid und anschliessender UV-Detektion nachweisen.

### Übersicht über die Methoden zur Bromatbestimmung (nach DIN 32645), mit Nachweisgrenzen

	EPA Methode	Injektionsvolumen $\mu\text{L}$	Nachweisgrenzen $\mu\text{g/L}$	
			Reinstwasser	Trinkwasser*
Leitfähigkeitsdetektion mit chemischer Suppression	300.1	100	0.130	0.390
IC/MS-Kopplung; MS-Detektion		100	0.006	0.007
Nachsäulenderivatisierung mit o-Dianisidin; VIS-Detektion	317.0	100	0.210	0.640
Nachsäulenderivatisierung mit KI; UV-Detektion	326.0	1000	0.032	0.066

\*Trinkwasser-Matrix: je 100  $\text{mg/L}$  Chlorid, Sulfat und Carbonat



## Reinstwasser

### Anionen und Kationen

Reinstwasser wird zum Beispiel in der Produktion von Pharmazeutika und Halbleitern sowie in thermischen Kraftwerken als zentrales Medium verwendet. In letzteren dient es der Kühlung, treibt die Turbinen an und moderiert die Kernspaltung. Die Bestimmung der Wasserin-

haltsstoffe ist daher von entscheidender Bedeutung. Anionen und Kationen fungieren als wichtige Korrosionsindikatoren und lassen sich nach Inline-Anreicherung (als Teil der Metrohm Inline Sample Preparation, MISP) bis in den Spurenbereich (ng/L) zuverlässig bestimmen.

### Kationen-Nachweisgrenzen des 850 Professional IC für Direktinjektion und nach Anreicherung

	Nachweisgrenzen					
	Lithium	Natrium	Ammonium	Kalium	Magnesium	Calcium
Direktinjektion; 100 µL*	200	250	370	2700	2500	3800
Probenanreicherung aus 10 mL*	2	3	2	6	5	4

\*Säule: Metrosep C 3 – 250; Eluent: 2.5 mmol/L HNO<sub>3</sub>, 1 mL/min; Säulentemperatur: 40 °C

### Anionen-Nachweisgrenzen des 850 Professional IC für Direktinjektion und nach Anreicherung

	Nachweisgrenzen						
	Fluorid	Chlorid	Nitrit	Bromid	Nitrat	Phosphat	Sulfat
Direktinjektion; 20 µL <sup>1</sup>	370	330	410	900	990	890	830
Probenanreicherung aus 10 mL <sup>2</sup>	0.7	1.2	0.8	2.3	2.5	2.6	2.3

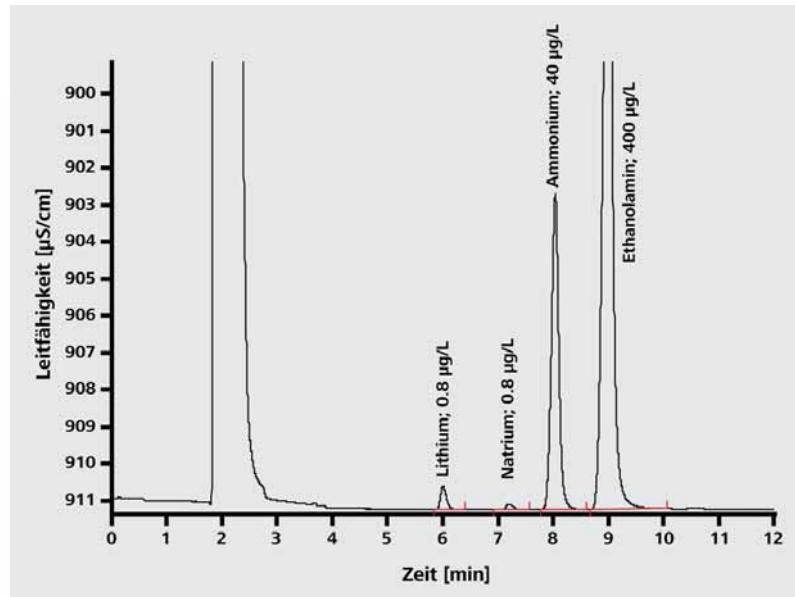
<sup>1</sup>Säule: Metrosep A Supp 5 – 100; Eluent: 3.2 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1.0 mmol/L NaHCO<sub>3</sub>, 0.7 mL/min; Säulentemperatur: 25 °C

<sup>2</sup>Säule: Metrosep A Supp 7 – 250; Eluent: 3.6 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0.8 mL/min; Säulentemperatur: 45 °C

Als Beispiel wird die Bestimmung von Kationen im Sekundärkreislauf von Kernkraftwerken gezeigt. Um Korrosion im Kühlkreislauf zu verhindern, wird dort der pH-Wert durch Zugabe von Lewis-Basen wie z.B. Ethanolamin und Morpholin erhöht. Die ionenchromatographische Bestimmung der Kationen ohne Suppression erlaubt die gleichzeitige sichere Bestimmung der Amine, so dass die IC auch zur Steuerung der Aminzugabe eingesetzt werden kann.

850 Professional IC mit 800 Dosino und 858 Professional IC Sample Processor





Aufgestockte Probe aus dem Sekundärkreislauf eines Kernkraftwerks; Säule: Metrosep C 4 – 250 (6.1050.430); Probenanreicherung mit Metrosep C PCC 1 HC (6.1010.310); Eluent: 2.5 mmol/L  $\text{HNO}_3$ , 1.0 mL/min; Säulentemperatur: 45 °C; Probenvolumen: 2.5 mL



# TitriC – Titration und Ionenchromatographie

12

## Voll automatische Trinkwasseranalysen

TitriC vereint die Vorteile der Direktmessung von pH-Wert und Leitfähigkeit, der Titration und der Ionenchromatographie in einem einzigartigen System, das voll automatische Trinkwasseranalysen liefert. Alle ionischen Bestandteile der Wasserprobe werden sicher, schnell und reproduzierbar bestimmt. Die Ergebnisse werden in der integrierten Datenbank gespeichert und lassen sich zu einem gemeinsamen Report verarbeiten.

Intelligente Steuerung und ausgereifte Technologie garantieren den sicheren Ablauf der Analysen unabhängig von Tages- oder Nachtzeit. So können bis zu einhundert Proben voll automatisch bestimmt werden. Dies reduziert den Zeitaufwand und erhöht die Präzision der Messungen.

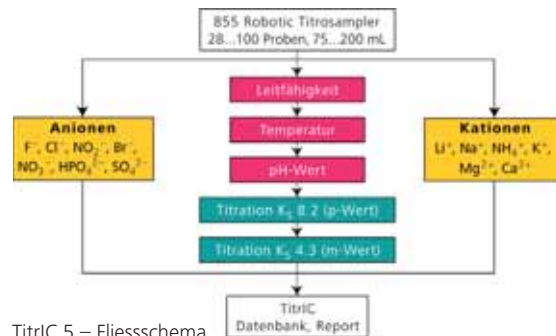
## Geringer Platzbedarf

Besonderes Augenmerk wird auf geringen Platzbedarf gelegt. Die Synergien zwischen Titration, Direktmessung und Ionenchromatographie greifen auch hier. Alle Methoden verwenden dieselben «Liquid Handling»-Elemente und einen gemeinsamen Probenwechsler. Das spart Kosten und Platz; eine schnelle Amortisierung ist garantiert.



### TitriC ist flexibel

TitriC lässt sich an die analytische Aufgabe anpassen. Die Applikation bestimmt, welche Parameter von Interesse sind. Entsprechend sind unterschiedliche Methoden und Abläufe frei miteinander kombinierbar.



TitriC 5 – Fließschema

### TitriC bestimmt die folgenden Parameter:

#### Direktmessungen mit TitriC

- pH-Wert
- Temperatur
- Leitfähigkeit

#### Titrationen mit TitriC

- p-Wert (Titration auf pH = 8.2)
- m-Wert (Titration auf pH = 4.3)
- Calcium
- Magnesium

#### Anionen-IC mit TitriC

- Fluorid
- Chlorid
- Bromid
- Nitrit
- Nitrat
- Phosphat
- Sulfat
- ....

#### Kationen-IC mit TitriC

- Lithium
- Natrium
- Ammonium
- Kalium
- Calcium
- Magnesium
- Gesamtwasserhärte
- ...

#### Berechnungen mit TitriC

- Molare Konzentration aller Kationen
- Molare Konzentration aller Anionen
- Ionenbilanz

TitriC-Report		Metrohm	
Druckdatum	2008-11-05	IC-Daten	
<b>Allgemeine Daten</b>		F [mg/L]	0.056
Proben-ID	Trinkwasser Herisau	ClO2 [mg/L]	0
Datum	2006-03-21	BrO3 [mg/L]	0
Zeit	23:44:54	Cl [mg/L]	13.065
Kommentar		NO2 [mg/L]	0.015
System-Kommentar		Br [mg/L]	0.004
<b>Titriationsdaten</b>		CO3 [mg/L]	0.003
pH-Wert	7.79	NO3 [mg/L]	10.11
Leitfähigkeit [µS/cm]	587	PO4 [mg/L]	0.063
Temperatur [°C]	22.26	SO4 [mg/L]	5.254
m-Wert [mmol/L]	2.79	NH [mg/L]	6.138
p-Wert [mmol/L]	0	NH4 [mg/L]	0
Anionen TIT	0	K [mg/L]	2.155
Kationen TIT	0	Mg [mg/L]	17.758
		Ca [mg/L]	83.913
		Anionen IC	6.02
		Kationen IC	5.971
		<b>Bilanzen</b>	
		Summe Anionen [mEq/L]	6.02
		Summe Kationen [mEq/L]	5.971
		Ionenbilanz [mEq/L]	-0.049
		Ionenbilanz [%]	-0.41

TitriC-Report

Die Software TitrIC 2.0 kombiniert die Software-Pakete **tiamo™** und MagIC Net™. Es gibt vier Grundaufbauten von TitrIC:

#### **TitrIC 4 – das Basis-System**

Voll automatisches System für die direkte Messung von Temperatur, Leitfähigkeit und pH-Wert, die titrimetrische Bestimmung von p- und m-Wert, Calcium und Magnesium sowie die ionenchromatographische Bestimmung von Anionen.



Das System besteht aus dem 856 Conductivity Module, vier 800 Dosinos, 802 Stirrer (Stabrührer), 809 Titrando, 815 Robotic USB Sample Processor XL und 881 Compact IC pro mit sequentieller Suppression.

#### **TitrIC 5 – für die komplette Anionen- und Kationenanalyse**

Voll automatisches System für die direkte Messung von Temperatur, Leitfähigkeit und pH-Wert, die titrimetrische Bestimmung von p- und m-Wert sowie die ionenchromatographische Bestimmung von Kationen (inklusive Calcium und Magnesium) sowie von Anionen.



Das System besteht aus 856 Conductivity Module, drei 800 Dosinos, 802 Stirrer (Stabrührer), 855 Robotic Titrosamplers, einem 881 Compact IC pro ohne Suppression für die Bestimmung der Kationen und einem 881 Compact IC pro mit sequentieller Suppression für die Anionenbestimmung.

### **TitriC 6 – die professionelle Lösung mit geschlossenen Probengefäßen**

Voll automatisches System für die direkte Messung von Temperatur, Leitfähigkeit und pH-Wert, die titrimetrische Bestimmung von p- und m-Wert und die ionenchromatographische Bestimmung von Kationen (inklusive Calcium und Magnesium) sowie von Anionen. Der Probenwechsler ist mit der DisCover-Funktion für die automatische Entfernung der Probengefäß-Deckel ausgestattet.



Das System besteht aus 856 Conductivity Module, drei 800 Dosinos, 802 Stirrer (Stabrührer), 809 Titrande, 815 Robotic USB Sample Processor XL, einem 850 Professional IC für Anionen (sequentielle Suppression) und Kationen.

### **TitriC 7 – die Lösung für partikelhaltige Proben**

Voll automatisches System für die direkte Messung von Temperatur, Leitfähigkeit und pH-Wert, die titrimetrische Bestimmung von p- und m-Wert und die ionenchromatographische Bestimmung von Kationen (inklusive Calcium und Magnesium) sowie von Anionen. Partikelhaltige Proben werden für die ionenchromatographische Bestimmung mittels Metrohm-Inline-Ultrafiltration von Partikeln befreit.



Das System besteht aus 856 Conductivity Module, zwei 800 Dosinos, 802 Stirrer (Stabrührer), 855 Robotic Titrosamplern, einem 850 Professional IC für Anionen mit Sample Prep 2, sowie einem 872 Extension Module IC Pump und einem zusätzlichen iDetector für die Kationenanalyse.

# Voltammetrie

16

Die voltammetrische Spuren- und Ultraspurenanalytik von Trink-, Grund-, Oberflächen-, Meer- und Abwasser dient der Bestimmung von elektrochemisch aktiven anorganischen Ionen. Sie wird häufig zur Ergänzung und Validierung spektroskopischer Methoden eingesetzt und zeichnet sich durch geringen apparativen Aufwand, vergleichsweise geringe Investitions- und Betriebskosten, einfache Probenvorbereitung, kurze Analysenzeiten sowie hohe Genauigkeit und Empfindlichkeit aus. Darüber hinaus kann die Voltammetrie – im Gegensatz zu den spektroskopischen Methoden – zwischen verschiedenen Oxidationsstufen von Metallionen (Speziation) sowie zwischen freien und gebundenen Metallionen unterscheiden. Dies erlaubt wichtige Aussagen zur Bioverfügbarkeit und Toxizität von Schwermetallen.

Die Voltammetrie eignet sich insbesondere für Labors, in denen bei mittlerem Probendurchsatz nur einige wenige Parameter überwacht werden müssen. Wichtige Einsatzgebiete umfassen die Umweltkontrolle, Limnologie, Hydrographie, Ozeanographie, Meeresbiologie und Bodenkunde.

## 797 VA Computrace

Mit dem 797 VA Computrace steht ein bedienungsfreundlicher moderner Allround-Messstand zur Verfügung. Er ermöglicht die genaue und empfindliche Bestimmung von Metall- und Nichtmetallspuren mit Hilfe voltammetrischer und polarographischer Methoden.

## Nachweisgrenzen

Element		Nachweisgrenze [ng/L]
Antimon	Sb <sup>III</sup> /Sb <sup>V</sup>	200
Arsen	As <sup>III</sup> /As <sup>V</sup>	100
Bismut	Bi	500
Blei	Pb	50
Cadmium	Cd	50
Chrom	Cr <sup>III</sup> /Cr <sup>VI</sup>	25
Cobalt	Co	50
Eisen	Fe <sup>II</sup> /Fe <sup>III</sup>	50
Kupfer	Cu	50
Molybdän	Mo <sup>IV</sup> /Mo <sup>VI</sup>	50
Nickel	Ni	50
Platin	Pt	0.1
Rhodium	Rh	0.1
Quecksilber	Hg	100
Selen	Se <sup>IV</sup> /Se <sup>VI</sup>	300
Thallium	Tl	50
Uran	U	25
Wolfram	W	200
Zink	Zn	50





### Trink- und Grundwasser

Viele toxische Übergangsmetalle und einige Anionen lassen sich voltammetrisch mit hoher Empfindlichkeit und ohne vorherige Probenvorbereitung im Trink- und Grundwasser bestimmen. Einige interessante Beispiele:

#### Zink, Cadmium, Blei, Kupfer, Thallium, Nickel und Cobalt

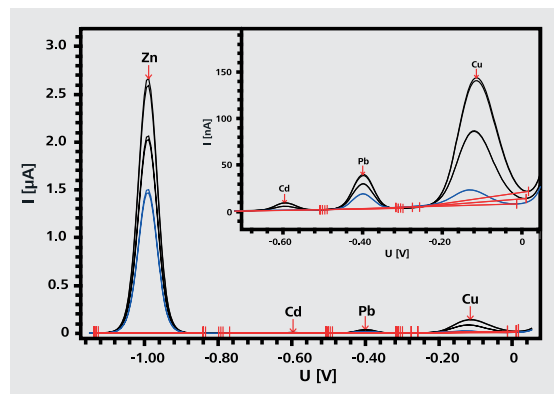
Diese Metallionen müssen regelmässig in Wasserproben bestimmt werden. DIN 38406 Teil 16 beschreibt deren Bestimmung in verschiedenen Wässern.

#### Uran

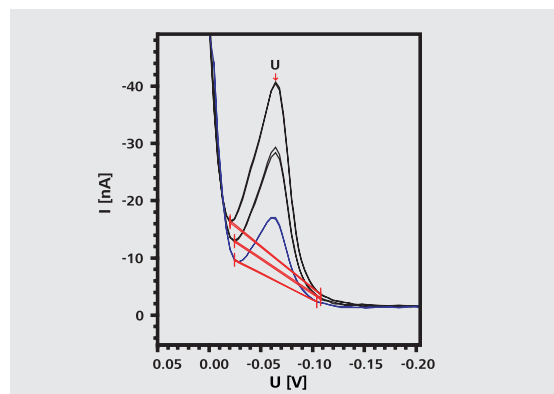
Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) empfiehlt für das hoch giftige und radioaktive Uran einen Trinkwassergrenzwert für Erwachsene von 15  $\mu\text{g/L}$ . Im Gegensatz zu den aufwändigen und teuren spektroskopischen Analyseverfahren kann gelöstes Uran mit dem 797 VA Computrace einfach und kostengünstig bis in den  $\text{ng/L}$ -Bereich bestimmt werden.

#### Cyanid

Neben Schwermetallen kann die Voltammetrie auch zur Spurenbestimmung einiger Anionen eingesetzt werden. Beispielsweise kann freies Cyanid in einem Konzentrationsbereich von 0.01...10  $\text{mg/L}$  einfach und zuverlässig auch in sulfidhaltigen Lösungen neben einem grossen Überschuss von Phosphat, Nitrat, Sulfat und Chlorid bestimmt werden.



Voltammometrische Bestimmung von Zink, Cadmium, Blei und Kupfer nach DIN 38406-16



Voltammogramm einer Uran(VI)-Bestimmung in einer Trinkwasserprobe

### Meerwasser

Während in der atomspektrometrischen Analytik die Bestimmung der Schwermetallkonzentration durch die Meersalzmatrix gestört wird, erlaubt die Voltammetrie eine direkte Bestimmung ohne Probenvorbereitung. Lediglich die Anwesenheit organischer Verbindungen kann den voltammetrischen Nachweis stören. Durch Einsatz des 705 UV Digesters kann die organische Matrix durch UV-Photolyse innerhalb von 60 Minuten quantitativ entfernt werden. Hinsichtlich des Einsatzes auf Forschungsschiffen sind die Kompaktheit und Robustheit des 797 VA Computrace von entscheidendem Vorteil.

Neben der Bestimmung der Gesamtmetallkonzentration erlaubt die Voltammetrie zwischen den verschiedenen Oxidationsstufen sowie zwischen freien und gebundenen Metallionen zu unterscheiden. Wichtige Anwendungen in der Meerwasseranalytik umfassen die Bestimmung einer Reihe zum Teil toxischer Übergangsmetalle, wie die folgenden Beispiele zeigen:

#### **Bestimmung verschiedener Chromspezies**

Chromspezies unterscheiden sich erheblich in ihrer Ökotoxizität: Während Cr(III) ein wichtiges Spurenelement für Meeresorganismen darstellt, sind die stark oxidierend wirkenden Chrom(VI)-Verbindungen hoch toxisch.

#### **Cadmium, Blei, Kupfer und Eisen**

Weitere wichtige Analyten sind die Elemente Cadmium, Blei und Kupfer, die meist an einer Quecksilberfilmelektrode bestimmt werden. Eisen kann in den Oxidationsstufen II und III vorliegen und wird an der HMDE (hanging mercury drop electrode) bestimmt.

### Abwasser

Die voltammetrische Bestimmung vieler Schwermetalle mit Hilfe der Voltammetrie ist auch in kommunalen oder industriellen Abwässern möglich. Auf Grund der meist hohen organischen Fracht wird die Probe im Normalfall mit UV-Auflschluss mineralisiert.



### Kühl- und Kesselspeisewasser

Alle thermischen Kraftwerke verwenden Wasser als zentrales Medium zur Kühlung und Dampferzeugung. Nur eine ausgezeichnete Qualität des Kessel- und Kühlwassers garantiert einen effizienten und störungsfreien Betrieb der Anlage. Wichtige Überwachungsparameter wie Kupfer-, Eisen-, Zink-, Kobalt- und Mangangehalt können mittels Voltammetrie einfach und schnell kontrolliert werden.

## Atline-Prozessanalytik

20

Häufig müssen Wasserproben innerhalb kürzester Zeit analysiert werden, um sich ändernde Prozessbedingungen schnell zu erfassen. Doch nicht immer steht qualifiziertes Laborpersonal rund um die Uhr zur Verfügung und oft verhindern lange Transportwege zum Labor eine schnelle Probenanalyse.

Kann man in diesen Fällen die Wasserprobe direkt vor Ort beim Prozess analysieren, so ist das ein erheblicher Vorteil. Möglich ist das mit Metrohm ProcessLab, einem robusten und einfach zu bedienenden Analysensystem, das direkt beim Prozess aufgestellt wird. Die Probe wird zum ProcessLab gebracht und die Analyse mit einem einzigen Knopfdruck gestartet. ProcessLab basiert auf bewährten Metrohm-Komponenten der Titration und der Voltammetrie. ProcessLab ist konsequent modular konzipiert; es

wird entsprechend den analytischen Anforderungen konfiguriert und lässt sich durch Ein- und Ausgänge (typisch 4...20 mA) ideal in die Prozesskommunikation integrieren. Bereits wenige Minuten nach der Probennahme stehen die relevanten Prozessinformationen einem LIMS oder der Leitwarte zur Verfügung. ProcessLab eignet sich somit ideal zur schnellen und unabhängigen Prozessüberwachung im betrieblichen Umfeld.

Ein ProcessLab-Analysensystem besteht aus einer TFT-Bedieneinheit und aus einem auf die jeweilige Applikation zugeschnittenen Analysenmodul. Für eine noch einfachere und komfortablere Bedienung steht die Bedieneinheit auch mit Touch-Funktion zur Verfügung. Dank spritzwassergeschützten Gehäusen eignet sich ProcessLab bestens für den Einsatz im rauen Produktionsumfeld.



ProcessLab-Analysensystem mit Touch-Monitor und Analysenmodul

### Trinkwasseraufbereitung

#### pH-Wert, Alkalinität und aktiver Chlorgehalt

Diese Parameter sind wichtige Größen in der Trinkwasseraufbereitung. Prozesse wie die Entsäuerung, Enteisenung, Flockung oder Desinfektion sind pH-Wert-abhängig. Die Alkalinität wird von den im Wasser befindlichen basischen Bestandteilen wie Carbonaten und Hydrogencarbonaten bestimmt. Sie definiert das Säurebindungsvermögen oder die Pufferkapazität. Chlor dagegen dient in der Wasseraufbereitung zur Desinfektion. Bei einer zu niedrigen Chlorkonzentration ist die Desinfektionswirkung ungenügend, bei einer zu hohen Konzentration bilden sich störende Desinfektionsnebenprodukte.

Alle drei Analysenparameter werden mit ProcessLab erfasst und die Ergebnisse in der Datenbank abgespeichert. Die Messungen können schnell vor Ort, entweder zentral in der Wasseraufbereitungsanlage, aber auch dezentral am Vorrats- oder Hochbehälter durchgeführt werden. Durch die einfache Prozesseinbindung des Systems stehen die Analysendaten wie auch Meldungen über Grenzwertüberschreitungen firmenintern im Intranet oder in der Leitwarte beziehungsweise firmenextern im Internet zur Verfügung.



### Kühl- und Kesselspeisewasser

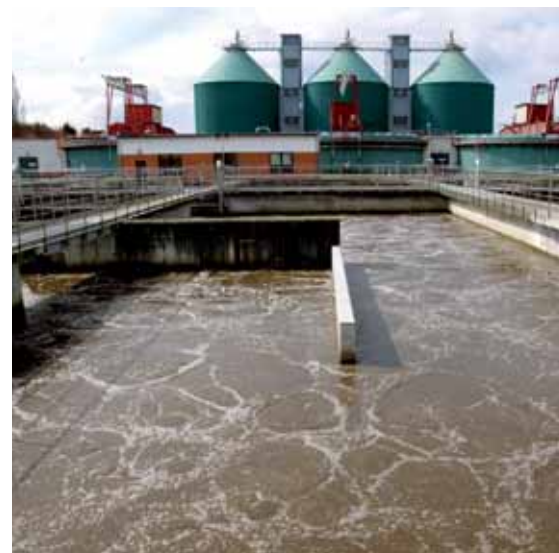
#### pH-Wert, Leitfähigkeit, Chlorid und Gesamthärte

Kühl- und Kesselspeisewässer werden in thermischen Kraftwerken, Verbrennungsanlagen, zahlreichen Industrieprozessen und Verfahren der chemischen Industrie eingesetzt. Mit pH-Wert, Leitfähigkeit, Chlorid-Konzentration und Gesamthärte (Ca und Mg) sind bereits wesentliche Kenngrößen bekannt. Insbesondere Kühl- und Speisewässer mit pH-Werten unter 7.0 oder hohen Chlorid-Konzentrationen verursachen Korrosion an den Stahlkesseln und -rohren. Eine hohe Gesamthärte führt zur Ablagerung von Kalk- und Kesselstein. Alle Kenngrößen dürfen gewisse Grenzen nicht überschreiten und werden mit ProcessLab sicher erfasst.

### Abwasser

#### Probenvorbereitung – Filtrieren von Abwasserproben

Wasserproben müssen vor der analytischen Bestimmung ihrer Inhaltsstoffe häufig einer Probenvorbereitung unterzogen werden. Meist beinhaltet dies eine Filtration oder die Zugabe von Reagenzien. ProcessLab ist in der Lage, viele dieser sich oft wiederholenden Aufgaben automatisch durchzuführen und kann so den Zeitaufwand für die Routineanalytik sowohl im Produktionsbetrieb als auch im Labor erheblich reduzieren.



# Online-Prozessanalytik

22

Die Überwachung der Wasserqualität ist von grosser Bedeutung. Wir verwenden Wasser als Nahrungs- und Reinigungsmittel; in der Industrie ist Wasser das allgegenwärtige Lösungsmittel und dient als Kesselspeise- und Kühlwasser. Strenge Vorschriften reglementieren den Schadstoffgehalt des in Kraftwerken und der chemischen Industrie eingesetzten Wassers. Woher auch immer das Wasser stammt, mit welchen Kontaminanten es auch immer verunreinigt ist, Applikon Analytical hat den passenden Analysator, um die Wasserqualität zu überwachen und die relevanten Inhaltsstoffe zu bestimmen.

Online-Analysatoren sind 24 Stunden am Tag und 7 Tage die Woche ohne jeglichen Bedieneringriff in Betrieb. Ob in einem Probenstrom ein einzelner Parameter zu bestimmen ist oder in komplexen Mehrfach-Probenströmen mehrere Parameter gleichzeitig zu erfassen sind, Applikon Analytical bietet den geeigneten Analysator. Die Alert-Analysatoren wurden speziell für die Wasseranalytik entwickelt, sind einfach zu bedienen und anspruchslos in der Wartung.

Alle Analysatoren basieren auf nasschemischen Analyseverfahren wie Titration, Kolorimetrie oder Messungen mit ionenselektiven Elektroden. Die meisten gängigen Laborverfahren der Wasseranalytik lassen sich leicht mit Hilfe der Analysatoren realisieren.

In der Online-Analytik sind Probennahme und -vorbereitung mindestens ebenso wichtig wie der Analysator selbst. Applikon Analytical verfügt in diesem Bereich über eine grosse Fachkompetenz und bietet auf die jeweilige Applikation zugeschnittene Probennahmesysteme an, zum Beispiel für die Entnahme von Proben aus Druckgefässen, das Filtrieren und Entgasen.

Aber: Was nützt die beste Wasseranalyse ohne leistungsfähige Schnittstellen für den Datenvertransfer? Alle Analysatoren sind mit digitalen sowie analogen Datenausgängen ausgestattet. Ergebnisse können beispielsweise via analoge 4...20-mA-Signale übertragen und Alarmer per digitale Ausgänge ausgelöst werden. Umgekehrt lassen sich digitale Eingänge für Remote-Start/Stop-Befehle verwenden.

## Alert-Analysatoren

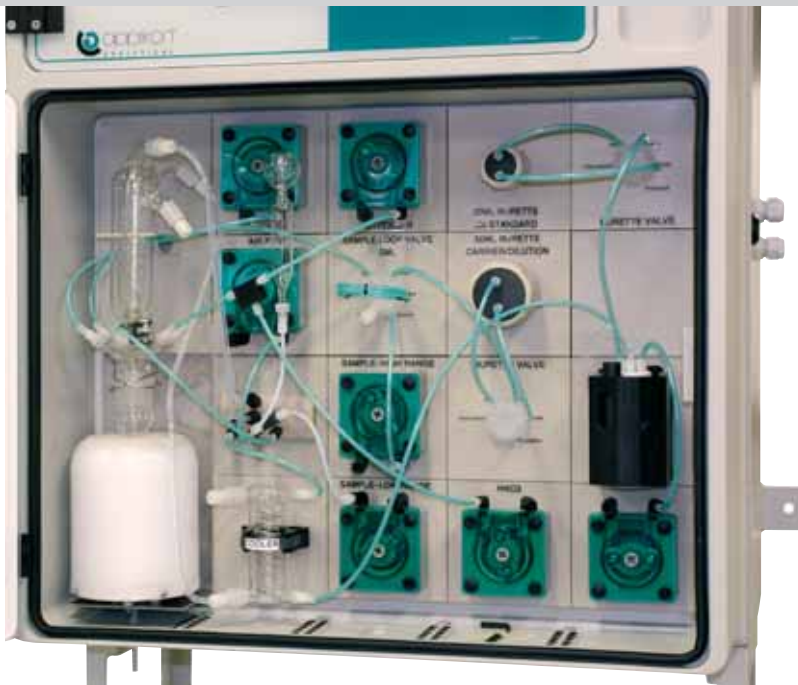
Die Familie der Alert-Analysatoren basiert auf kolorimetrischen oder ionenselektiven Elektrodenverfahren (ISE). Die ISE-Methoden werden generell für Messungen im ppm- und Prozent-Bereich eingesetzt, wohingegen kolorimetrische Verfahren für den  $\mu\text{g/L}$ - und  $\text{mg/L}$ -Bereich Verwendung finden. Einige typische Anwendungen für Alert-Analysatoren sind:

### Natrium- und Silikationen in Kraftwerken

Sowohl Natrium- als auch Silikationen spielen in den im Kühlwassersystem ablaufenden Korrosionsprozessen eine bedeutende Rolle. In Kraftwerken müssen ihre Konzentrationen ständig überwacht werden. In Kombination mit der Na-selektiven Elektrode von Metrohm können Alert-Analysatoren Natriumkonzentrationen bis  $1 \mu\text{g/L}$  bestimmen. Niedrigere Nachweisgrenzen erschliessen sich durch Kombination mit dem präziseren ADI-2018-Analysator. Unter Verwendung des Alert-Kolorimeters kann Silikat in Kühlwasser oder hochreinem Wasser bis zu Konzentrationen von  $1 \mu\text{g/L}$  bestimmt werden.



Alert Ion Analyzer für die Ammoniak-Bestimmung



ADI 2040 für die CSB-Bestimmung

### Ammoniak in Trinkwasser, Kühlwasser oder Abwasser

Einem Trinkwasserbericht der WHO zufolge beeinträchtigen erhöhte Ammoniakkonzentrationen im Rohwasser die Funktion der Manganfilter. Die bakterielle Oxidation von Ammoniak, auch als Nitrifikation bezeichnet, verbraucht sehr viel Sauerstoff und führt zu abgestandenem und nach Erde schmeckendem Wasser. Ammoniakhaltiges Trinkwasser reichert sich schnell mit Nitrat an, und zwar durch auf Filtern befindliche Bakterien oder katalytische Ammoniakoxidation.

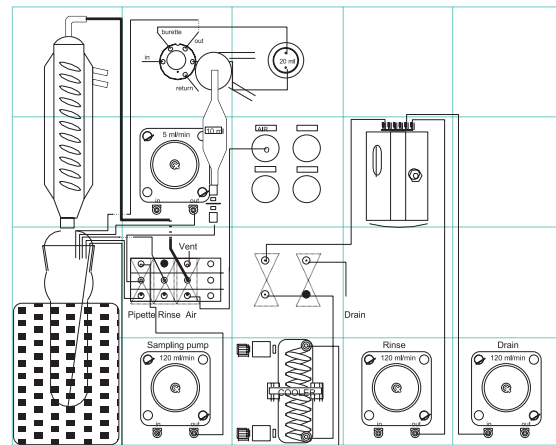
Abhängig vom Konzentrationsbereich und der Nachweisgrenze kann Ammoniak, wie auch Nitrit und Mangan, mit Alert-Analysatoren kolorimetrisch oder mit ionenselektiven Elektroden zuverlässig bestimmt werden.

### Anspruchsvollere Anwendungen

Für komplexere (Multi-Parameter-)Bestimmungen in schwierigen Matrices, zum Beispiel in stark organisch belastetem Oberflächenwasser, entwickelte Applikon die ADI-201Y- und ADI-2040-Analysatoren. Typische Anwendungen sind:

### Härte von Trink- und Oberflächenwasser sowie Industrieabwässern

Calcium- und Magnesiumkonzentrationen werden durch komplexometrische Titration mit EDTA unter Verwendung einer Cu-selektiven Elektrode bestimmt. Je nach Konzentrationsbereich und Nachweisgrenze kann ein ADI-2016- oder ADI-2040-Analysator verwendet werden.



Schematische Darstellung des kolorimetrisch bestimmten chemischen Sauerstoffbedarfs mit dem ADI 2040

### Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB) ist ein Maß für die Summe aller oxidierbaren organischen Verbindungen im Wasser. Als Summenparameter dient er als Maß für die Belastung des Wassers mit organischen Schadstoffen.

Seine Bestimmung erfolgt kolorimetrisch nach Zugabe von Dichromat und anschließendem Erhitzen. Die Angabe des CSB-Wertes erfolgt in mg/L. Abhängig vom Konzentrationsbereich wird ein ADI 2019 oder ADI 2040 eingesetzt.



Applikon gehört zur Metrohm-Gruppe. Die Firma stellt Online-Analysengeräte her.

[www.applikon-analyzers.com](http://www.applikon-analyzers.com)

# Bestellinformationen

24

Eine thematische Übersicht der Wasseranalytik findet sich in der Metrohm-Monographie: «Die Analyse von Wässern mit Metrohm-Geräten», die Sie kostenlos bei Ihrer Metrohm-Vertretung beziehen können.

## pH-Wert- und Leitfähigkeitsmessung sowie Titration

### pH-Wert-Messung

2.826.0110	826 pH mobile mit Tragkoffer und Elektrode
2.827.011X	827 pH lab mit Elektrode
2.780.0010	780 pH Meter inklusive Unitrode-pH-Elektrode 6.0258.010, Stativ und Elektrodenhalter sowie Netzteil 100...240 V, 50...60 Hz, 12 V DC
2.781.0010	781 pH/Ion Meter inklusive Unitrode-pH-Elektrode 6.0258.010, Stativ und Elektrodenhalter sowie Netzteil 100...240 V, 50...60 Hz, 12 V DC
2.867.0110	867 pH Module mit Touch Control und Sensor

### Leitfähigkeitsmessung

2.856.0110	856 Conductivity Module mit Touch Control und Sensor
6.0915.100	5-Ring-Leitfähigkeitsmesszelle $c = 0.7 \text{ cm}^{-1}$ mit integriertem Pt 1000
6.0915.130	5-Ring-Leitfähigkeitsmesszelle $c = 1.0 \text{ cm}^{-1}$ mit integriertem Pt 1000
6.0914.040	Leitfähigkeitsmesszelle $c = 0.1 \text{ cm}^{-1}$ mit Pt 1000

### Titration

2.809.0010	809 Titrande
6.0253.100	Aquatrode plus
6.0257.000	Aquatrode plus mit Pt 1000
6.0277.300	iAquatrode plus mit Pt 1000
6.0508.110	Ca-selektive Polymermembranelektrode
6.0502.150	F-selektive Kristallmembranelektrode
6.0430.100	Ag-Titrode

## Ionenchromatographie

### Oxyhalogenide plus Standardanionen

2.881.0030	881 Compact IC pro – Anion – MCS
2.858.0020	858 Professional Sample Processor – Pump
6.2041.440	Probenrack 148 x 11 mL
6.1006.630	Metrosep A Supp 7 – 250
6.6059.111	MagIC Net™ 1.1 Compact

### Optionen

6.5330.010	Ausrüstung für Ultrafiltration
6.2743.050	Probengefäße 11 mL (2000 Stück)
6.2743.070	PP-Stopfen mit Perforierung zum Verschliessen der Probengefäße (2000 Stück)



### Kationen in Reinstwasser

2.850.1050	850 Professional IC Cation – Prep 2
2.858.0010	858 Professional Sample Processor
2.800.0010	800 Dosino
6.2841.100	Spülstation für IC Sample Processor
6.3032.210	Dosiereinheit 10 mL
6.5330.040	IC-Ausrüstung für Liquid Handling mit Dosino
6.2041.390	Probenrack 16 x 120 mL
6.1014.200	Metrosep I Trap 1
6.1050.430	Metrosep C 4 – 250
6.1050.500	Metrosep C 4 Guard
6.1010.310	Metrosep C PCC 1 HC
6.6059.112	MagIC Net™ 1.1 Professional

### TitriC

TitriC 4	Basis-System
TitriC 5	Für die komplette Anionen- und Kationenanalyse
TitriC 6	Für geschlossene Probengefäße
TitriC 7	Für partikelhaltige Proben

### Voltammetrie

2.797.0010	797 VA Computrace für die manuelle Bedienung
MVA-2	VA-Computrace-System mit automatischer Standardaddition. Bestehend aus 797 VA Computrace mit zwei 800 Dosinos.
MVA-3	Voll automatisiertes VA-Computrace-System bestehend aus 797 VA Computrace mit 863 Compact VA Autosampler und zwei 800 Dosinos zur automatischen Zugabe von Hilfslösungen. Ermöglicht die automatische Bearbeitung von bis zu 18 Proben. Dieses System ist die optimale Lösung für die automatische Analyse kleiner Probenserien.

### Prozessanalytik

Das 875 ProcessLab ist modular aufgebaut und besteht aus einem kompletten Basisgerät und eventuell ergänzenden Erweiterungsmodulen. Das Basisgerät beinhaltet alle notwendigen Systemkomponenten, muss dann aber noch um die an der Frontseite montierten Nassteilmodule bzw. I/O-Komponenten ergänzt werden.

2.875.0010	875 ProcessLab-Basisgerät, Türanschlag links
2.875.0020	875 ProcessLab-Basisgerät, Türanschlag rechts
2.875.0510	875 ProcessLab-Basisgerät mit TFT-Bedieneinheit inkl. Touch-Funktion, Türanschlag links
2.875.0520	875 ProcessLab-Basisgerät mit TFT-Bedieneinheit inkl. Touch-Funktion, Türanschlag rechts

Ihre Metrohm-Vertretung gibt zu Applikationsfragen kompetente Auskunft. Eine umfangreiche Dokumentation der Metrohm-Applikationen für Titration und Ionenchromatographie finden Sie auch unter [www.metrohm.com](http://www.metrohm.com)





[water.metrohm.com](http://water.metrohm.com)