

DIN 38406-17



ICS 13.060.50

**Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und
Schlammuntersuchung –
Kationen (Gruppe E) –
Teil 17: Bestimmung von Uran – Verfahren mittels adsorptiver
Stripping-Voltammetrie in Grund-, Roh- und Trinkwässern (E 17)**

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge –
Cations (group E) –

Part 17: Determination of uranium – Method using adsorptive stripping voltammetry in
surface water, raw water and drinking water (E 17)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des
boues –

Cations (groupe E) –

Partie 17: Dosage de l'uranium – Méthode par adsorbant stripping par la voltammetrie des
eaux de surface, d'eau brute et d'eau potable (E 17)

Gesamtumfang 17 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	5
4 Störungen	6
5 Grundlage des Verfahrens	6
6 Bezeichnung	6
7 Reagenzien	7
8 Geräte	8
9 Probenahme und Probenvorbereitung	9
9.1 Allgemeines	9
9.2 UV-Auflösung	9
9.3 Salpetersäure-Auflösung	9
10 Bestimmung der Massenkonzentration an gelöstem Uran	9
10.1 Vorbereitung	9
10.2 Messung nach adsorptiver Anreicherung	10
10.3 Standardaddition	10
11 Auswertung	11
12 Angabe der Ergebnisse	11
13 Analysenbericht	12
14 Verfahrenskennndaten	13
Anhang A (informativ) Beispiel-Voltammogramme einer Uran-Bestimmung in einem Trinkwasser	14
A.1 Beispiele zur Konzentrationsbestimmung	14
Anhang B (informativ) Beseitigung der Störung durch Kupfer-Ionen	15
B.1 Durchführung	15
Anhang C (informativ) Erläuterungen	16
Literaturhinweise	17

Bilder

Bild A.1 — Beispiel zur Konzentrationsbestimmung mittels Standardaddition	14
--	-----------

Tabellen

Tabelle 1 — Verfahrenskennndaten der Bestimmung von Uran – Verfahren mittels adsorptiver Stripping-Voltammetrie nach DIN 38402-42 bzw. DIN ISO 5725-2	13
--	-----------

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Arbeitskreis NA 119-01-03-01-19 AK „Voltammetrische Verfahren für Uran“ des NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ im Normenausschuss Wasserwesen (NAW) erarbeitet.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. Das DIN [und/oder die DKE] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Wasserchemischen Gesellschaft — eine Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker — aufgestellt (siehe Anhang C).

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten und bestehende Sicherheitsvorschriften zu beachten.

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall je nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung zusätzlicher Randbedingungen erforderlich ist.

Zu DIN 38406 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Kationen (Gruppe E) gehören weitere Teile. Eine Übersicht der Gruppen A bis T der „Deutschen Einheitsverfahren“ enthält Anhang C.

WARNUNG — Anwender dieser Norm sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Diese Norm gibt nicht vor, alle unter Umständen mit der Anwendung des Verfahrens verbundenen Sicherheitsaspekte anzusprechen. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, angemessene Sicherheits- und Schutzmaßnahmen zu treffen und sicherzustellen, dass diese mit nationalen Festlegungen übereinstimmen.

Auf die Toxizität von Quecksilber und Uran und die Notwendigkeit der sachgemäßen Entsorgung der Restlösungen wird ausdrücklich hingewiesen.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung von gelöstem Uran als Uran(VI) in Grundwasser, Rohwasser, Trinkwasser, natürlichem Mineralwasser, Tafelwasser, Quellwasser sowie organisch schwach belastetem Oberflächenwasser mit Hilfe der adsorptiven Stripping-Voltammetrie fest.

Zur Bestimmung der gelösten Uran-Ionen werden diese vor der Aufnahme der Strom-Spannungskurve als Chloranilsäure-Komplex adsorptiv angereichert. Die untere Anwendungsgrenze des Verfahrens nach adsorptiver Anreicherung liegt unter 0,1 µg/l Uran(VI) und hängt von den gewählten Messbedingungen (z. B. Anreicherungszeit), der Matrix und den zu erwartenden Störungen ab. Die obere Anwendungsgrenze liegt bei etwa 50 µg/l. Höher konzentrierte Proben werden entsprechend verdünnt.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

DIN 32633, *Chemische Analytik — Verfahren der Standardaddition — Verfahren, Auswertung*

DIN 38402-12, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme aus stehenden Gewässern (A 12)*

DIN 38402-13, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme aus Grundwasserleitern (A 13)*

DIN 38402-14, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme von Rohwasser und Trinkwasser (A 14)*

DIN 38402-15, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme aus Fließgewässern (A 15)*

DIN 38402-18, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme von Wasser aus Mineral- und Heilquellen (A 18)*

DIN 38402-51, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51)*

DIN 38404-5, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C) — Teil 5: Bestimmung des pH-Wertes*

DIN EN ISO 5667-3, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 3: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Wasserproben*

DIN EN ISO 15587-2, *Wasserbeschaffenheit — Aufschluss für die Bestimmung ausgewählter Elemente in Wasser — Teil 2: Salpetersäure-Aufschluss*

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Polarographie

Aufnahme von Strom-Spannungskurven an Arbeitselektroden, deren Oberflächen sich periodisch erneuern

[DIN 38406-16:1990-03, 2.1]

3.2

Voltammetrie

Aufnahme von Strom-Spannungskurven an Arbeitselektroden mit konstanter Oberfläche

[DIN 38406-16:1990-03, 2.2]

3.3

adsorptive Stripping-Voltammetrie

Aufnahme von Strom-Spannungskurven an Arbeitselektroden nach vorangegangener adsorptiver Anreicherung bei einem konstant anliegenden Potential

ANMERKUNG Wird die Strom-Spannungskurve in Richtung negativer Potentiale aufgenommen, so wird das Verfahren als adsorptive kathodische Stripping-Voltammetrie bezeichnet.

3.4

Arbeitselektrode

stromdurchflossene Elektrode, an der der analytisch interessierende Prozess abläuft

ANMERKUNG Als Arbeitselektrode wird eine hängende Quecksilbertropf-Elektrode (en: hanging mercury drop electrode, HMDE) verwendet.

3.5

Gegenelektrode

zweite stromdurchflossene Elektrode (Gegenelektrode der Arbeitselektrode)

[DIN 38406-16:1990-03, 2.6]

3.6

Bezugselektrode

Elektrode mit konstantem und definiertem Potential

ANMERKUNG Alle Spannungsangaben in der Polarographie und Voltammetrie beziehen sich auf die Potential der Arbeitselektrode, gemessen gegen das Potential der Bezugselektrode.

3.7

differentielle Pulsmesstechnik

DP

Messtechnik, bei der einer Gleichspannung, die sich als Funktion der Zeit stetig ändert, Rechteckimpulse überlagert werden

ANMERKUNG 1 Das Messsignal wird aus der Differenz der Strommessung am Ende und vor Beginn jedes Rechteckimpulses erhalten; es wird in Abhängigkeit von der Gleichspannung aufgezeichnet (Strom-Spannungskurve).

ANMERKUNG 2 Dieses Verfahren ist für alle Arten der Polarographie, z. B. Differenz-Puls-Polarographie (DPP) und Voltammetrie, z. B. Differenz-Puls-Voltammetrie (DPV) anwendbar.

4 Störungen

Hohe Chlorid-Konzentrationen ($> 500 \text{ mg/l}$) stören die Bestimmung durch Hg_2Cl_2 -Bildung. Dies führt von schlecht auswertbaren Messsignalen bis zu einem Abfall des Quecksilbertropfens.

Erhöhte TOC-Massenkonzentrationen ($> 10 \text{ mg/l}$) (TOC, en: total organic carbon = gesamter organischer Kohlenstoff) können die Bestimmung stören. In solchen Fällen wird ein UV-Aufschluss (z. B. nach DIN 38406-16:1990-03) oder alternativ ein Mikrowellendruckaufschluss (z. B. nach DIN EN ISO 15587-2) durchgeführt.

Das Peakpotential des Uran-Chloranilsäure-Komplexes ist pH-abhängig und variiert von -20 mV bei $\text{pH} = 1,8$ bis -120 mV bei $\text{pH} = 2,8$ (gegen $\text{Ag/AgCl/3 mol/l KCl}$).

Da der kathodische Spitzenstrom des Urans und die Anreicherung des Chloranilsäure-Komplexes von der Matrix abhängt, wird zur quantitativen Bestimmung das Verfahren der Standardaddition eingesetzt.

Die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze des Verfahrens hängen von der gewählten Anreicherungszeit ab. Dementsprechend wird bei sehr kleinen Uran-Konzentrationen die Anreicherungszeit auf bis zu 5 min verlängert.

Kupfer-Konzentrationen unter 1 mg/l stören die Uran-Bestimmung bei Anwendung des Standardadditionsverfahrens nicht. Jedoch wird die Höhe des kathodischen Spitzenstromes des Uran-Chloranilsäure-Komplexes und somit die Empfindlichkeit in Gegenwart von Kupfer-Ionen reduziert. Bei Kupfer-Konzentrationen von mehr als 1 mg/l muss die Anwendbarkeit des Verfahrens geprüft werden.

Molybdän, Vanadium, Antimon und Zinn bilden ebenfalls Chloranilsäure-Komplexe, die jedoch die Bestimmung nicht stören. Falls diese Elemente in größerer Konzentration vorliegen, wird der Zusatz an Chloranilsäure-Lösung erhöht.

5 Grundlage des Verfahrens

Uran wird bei pH-Werten um 2 als Chloranilsäure-Komplex bei $+150 \text{ mV}$ an der hängenden Quecksilbertropf-Elektrode angereichert. Bei einem nachfolgenden Potentialsweep bis -200 mV [mittels DPCSV (en: Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetry) = kathodische differentielle Puls-Inversvoltammetrie] wird ein kathodischer Spitzenstrom des Urans bei -90 mV (gegen $\text{Ag/AgCl/3 mol/l KCl}$, Variation: $\pm 50 \text{ mV}$, abhängig vom tatsächlichen pH-Wert der Probe) registriert. Die Höhe des kathodischen Spitzenstromes ist der Uran-Konzentration proportional.

Die Bestimmung von Uran(VI) ist im angewendeten Grundelektrolyten spezifisch und selektiv, da durch das positive Anreicherungspotential ($+150 \text{ mV}$) andere Metall-Chloranilsäure-Komplexe nicht adsorbiert werden. Auch organische Matrixbestandteile natürlicher Wässer werden bei diesem Potential kaum an der hängenden Quecksilbertropf-Elektrode adsorbiert.

6 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung von Uran — Verfahren mittels adsorptiver Stripping-Voltammetrie in Grund-, Roh- und Trinkwässern (E 17)

Verfahren DIN 38406 — E 17