

VA Computrace 797 – voltammetrische Spurenbestimmung von Uran(VI) in Trink- und Mineralwässern



Vielerorts ist Uran in kleinsten Mengen in Leitungs- und Mineralwässern enthalten. Verantwortlich dafür sind uranhaltige Mineralien, z.B. Uraninit (Bild links), die durch Witterungseinflüsse zerfallen und dabei Uranverbindungen freisetzen.

Uraninit-Foto:

Herr Massanek; www.geo.tu-freiberg.de/~merkel/uran

Natürlich vorkommende Uranminerale (z.B. Uranpecherz, Uranglimmer oder Carnotit) sind in kleinen Mengen in zahlreichen auf der Erde weit verbreiteten Gesteinen (z.B. Granit) enthalten. Durch Verwitterungsprozesse gelangt Uran in den Boden, ins Wasser und in die Luft. Der Eintrag von Uran in die Hydrosphäre erfolgt in Form löslicher Komplexe. Auch mineralische Phosphatdünger können Uran enthalten und sind deshalb eine mögliche Uran-Quelle. Überdies gelangt Uran auch durch andere menschliche Aktivitäten wie Kernwaffentests, Einsatz von Uranmunition sowie Herstellung und Aufbearbeitung von Brennstäben in die Natur.

Aufgrund seiner subchronischen Toxizität wird schon seit geraumer Zeit die Einführung eines Grenzwertes für Uran in Trink- und Mineralwässern gefordert. Neben seiner Radioaktivität ist das Schwermetall Uran hoch giftig und kann Nieren, Lungen und Knochenmark schädigen. Uran ist zudem teratogen, das heißt es kann bei Spermien und Eizellen Veränderungen hervorrufen, die zu Miss- und Fehlbildungen bei Embryonen führen können.

Zur Zeit ist der Urangelgehalt in Trink- und Mineralwässern in der Europäischen Union und der Schweiz noch nicht gesetzlich limitiert. Verschiedene Organisationen empfehlen allerdings Richtwerte. Während die Weltgesundheitsorganisation WHO davon ausgeht, dass für Erwachsene Urangelgehalte im Trinkwasser bis 15 µg/L tolerierbar sind, empfiehlt das Deutsche Umweltbundesamt einen Richtwert von lediglich 10 µg/L. Für die Zubereitung von Säuglingsnahrung genutztes Wasser sollte nach Ansicht des Deutschen Bundesamtes für Risikobewertung sowie des Deutschen Bundesamtes für Strahlenschutz maximal 2 Mikrogramm Uran pro Liter¹ enthalten. Dieser Wert wurde inzwischen in Deutschland rechtskräftig. In den USA wurde der maximal zulässige Urangelgehalt von Trinkwasser im «Safe Drinking Water Act» auf 30 µg/L festgelegt². Uran ist sowohl in Trink- und Mineralwässern als auch in Meerwasser (ca. 3.3 µg/L) und in Flüssen nachweisbar (Bestimmungsgrenze bis ca. 4 µg/L).

Um Uran im Spurenbereich exakt quantifizieren zu können, sind im Allgemeinen recht aufwendige und teure Analyseverfahren wie beispielsweise die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) erforderlich.

Mit dem VA Computrace 797 von Metrohm hingegen, lässt sich gelöstes Uran in Form von U(VI) einfach und kostengünstig bis in den ppt-Bereich bestimmen! Bei einer relativen Verfahrensstandardabweichung kleiner als 3.3% und einer ermittelten Bestimmungsgrenze unter 0.1 µg/L ist die voltammetrische Uranbestimmung



Mit dem VA Computrace 797 von Metrohm lässt sich der Urangelgehalt von Wasser einfach und kostengünstig bestimmen.

¹ Mehr Informationen erhältlich unter:

http://www.bfr.bund.de/cm/208/bfr_korrigiert_hoehstmengeneempfehlung_fuer_uran_in_waessern_zur_zubereitung_von_saeuglingsnaehrung.pdf sowie http://www.bfr.bund.de/cm/208/bfr_empfiehl_die_ableitung_eines_europaeischen_hoehstwertes_fuer_uran_in_trink_und_mineralwasser.pdf

² Siehe auch: <http://www.epa.gov/safewater/radionuclides/index.html>

mung mit dem VA Computrace 797 ebenso genau und leistungsfähig wie gängige ICP-MS-Verfahren. Die unten stehende Tabelle zeigt, dass mit den beiden Methoden vergleichbare Resultate erhalten werden.

Probe	ICP-MS U [$\mu\text{g/L}$]	AdCSV U [$\mu\text{g/L}$]
Brunnen 1	15	15
Brunnen 2	4	9
Brunnen 3	0.4	0.6
Brunnen 5	6	7
Brunnen 6	9	9
Brunnen 7	5	7
Mineralwasser 1	22	23
Mineralwasser 2	0.4	0.3
Mineralwasser 3	10	7
Mineralwasser 4	9	9
Mineralwasser 5	5	4

Vergleich der mittels ICP-MS- und AdCSV-Bestimmungen ermittelten Urangelhalte verschiedener Trink- und Brunnenwässer.

Quelle: Diplomarbeit von P. Schmall: «Optimierung und Validierung eines voltammetrischen Verfahrens zur Bestimmung von Uran in Trink- und Mineralwässern», FH Giessen-Friedberg, Deutschland, 2006.

Bestimmung von Uran gemäss DIN/EN-Norm

Das AdCSV-Verfahren (Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry) zur voltammetrischen Bestimmung des Urangelhalts beruht auf der Komplexierung von U(VI) mit Chloranilsäure (2,5-Dichlor-3,6-dihydroxy-1,4-benzochinon), bei einem pH-Wert zwischen 1.8 und 2.5. Nach der Anreicherung des Uran-Chloranilsäure-Komplexes an der hängenden Quecksilbertropfenelektrode (Hanging Mercury Drop Electrode, HMDE; Arbeitselektrode), können im Bestimmungsschritt mit Hilfe der Differentiellen Pulsmesstechnik (DP)³ Urangelhalte bis in den ng/L-Bereich quantitativ erfasst werden.

Momentan wird auf Basis dieses AdCSV-Verfahrens die DIN-Norm 38406-17⁴ erarbeitet. Somit kann die voltammetrische Bestimmung von Uran zukünftig als allgemein anerkanntes Verfahren in der täglichen Praxis zur Überwachung von Trink- und Mineralwässern genutzt werden.

Experimentelles⁵

Reagenzien und Lösungen

Die verwendeten Chemikalien Chloranilsäure, konzentrierte Salpetersäure ($w(\text{HNO}_3) \approx 65\%$), Kaliumnitrat, Kaliumhydroxid und Uranylacetatdihydrat respektive Uranyl-nitrat müssen den Reinheitsgrad «zur Analyse» aufweisen. Zur Herstellung der Lösungen ist Wasser der Qualität 1 nach DIN ISO 3696 zu verwenden.

Aus diesen Chemikalien werden eine Chloranilsäure-Lösung ($c(\text{Chloranilsäure}) = 0.01 \text{ mol/L}$), eine Kaliumnitrat-Lösung ($c(\text{KNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$), eine verdünnte Salpetersäure-Lösung ($c(\text{HNO}_3) \approx 1.5 \text{ mol/L}$), eine Kaliumhydroxid-Lösung ($w(\text{KOH}) \approx 10\%$), sowie eine Uran(VI)-Stammlösung hergestellt. Es darf auch ein handelsüblicher wässriger Uran-Standard verwendet werden.

Ausgehend von der Uran-(VI)-Stammlösung werden drei Uran-Standardlösungen unterschiedlicher Massenkonzentrationen ($\rho(\text{U}) = 10 \text{ mg/L}$, 1 mg/L und 0.1 mg/L) hergestellt, die zur Kalibrierung verwendet werden.

³ Differentielle Pulsmesstechnik (DP): Polarographische Messtechnik, bei der einer Gleichspannung, die sich als Funktion der Zeit stetig ändert, Rechteckimpulse überlagert werden.

⁴ DIN-Normentwurf 38406-17 «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)»

⁵ Die hier aufgeführten Schritte sind nur kurz beschrieben; das exakte Vorgehen ist dem DIN-Normentwurf 38406-17 zu entnehmen.

Probenvorbereitung

Da die voltammetrische Bestimmung von Uran(VI) spezifisch und selektiv ist, kann vielfach auf eine aufwendige Probenvorbereitung verzichtet werden. Verantwortlich für die Selektivität ist das positive Anreicherungspotential, das im Anreicherungsschritt der AdCSV-Bestimmung an die Arbeitselektrode gelegt wird. Bei diesem Potential adsorbiert praktisch nur der Uran-Chloranilsäure-Komplex an der Arbeitselektrode, während alle anderen Metall-Chloranilsäure-Komplexe oder organischen Matrixbestandteile natürlicher Wässer kaum oder gar nicht adsorbieren.

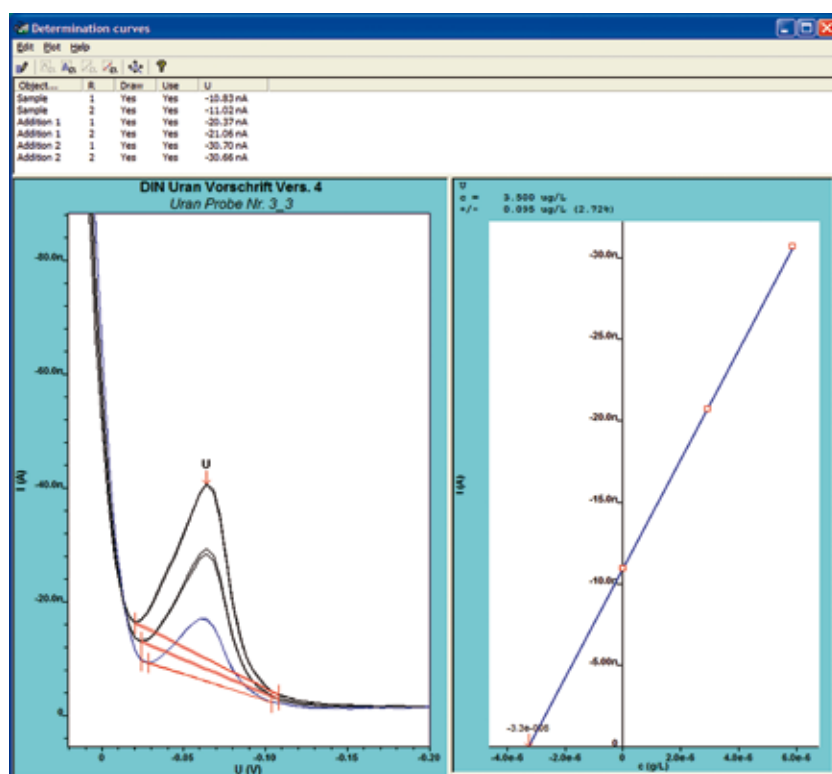
Nach der Probenahme werden je 100 mL Probe mit 0.5 mL konzentrierter Salpetersäure versetzt. Besitzt die Wasserprobe einen TOC-Gehalt⁶ > 10 mg/L oder ist eine Färbung erkennbar, so ist ein Aufschluss durchzuführen (z.B. UV-Aufschluss nach DIN 38406 T 16 oder Mikrowellendruckaufschluss nach DIN EN ISO 15587-2).

Mit dem UV Digester 705 kann Metrohm Ihnen ein Aufschlussgerät für die UV-Photolyse von Wasserproben mit niedriger bis mittlerer organischer Belastung anbieten. Dieses besteht aus einem Kontrollgerät mit integrierter Zeitschaltuhr und einem separaten Nassteil mit UV-Lampe, Kühleinrichtung und einem Halter für 12 Probenaufschlussröhrchen für max. je 12 mL Probe.



Der UV Digester 705 von Metrohm für einen bequemen Aufschluss Ihrer Wasserproben mittels UV-Photolyse.

Voltammetrische Messung



Voltammogramme und Standardadditions-Auswertung einer Uran(VI)-Bestimmung in einer realen Trinkwasserprobe. Die hier untersuchte Probe weist einen Urangehalt von $3.5 \pm 0.1 \mu\text{g/L}$ auf.

Vor der Messung muss der pH-Wert der Probe auf 2.3 ± 0.3 eingestellt werden. Dies geschieht bei der angesäuerten Proben- oder Aufschlusslösung mit Kaliumhydroxid-Lösung. Erfolgt die Probenahme direkt vor der Messung, so kann der pH-Wert mit verdünnter Salpetersäure-Lösung eingestellt werden. Gegebenenfalls muss die Volumenänderung berücksichtigt werden.

10 mL dieser aufbereiteten Probe werden anschliessend im Voltammetriegefäss vorgelegt und mit 1 mL Kaliumnitrat-Lösung sowie 0.1 mL Chloranilsäure-Lösung versetzt. Das Einleiten von Argon oder Stickstoff dient zum Entlüften.

Die Messungen erfolgen mit dem VA Computrace 797 von Metrohm mit einem Dreielektroden-System bestehend aus hängender Quecksilbertropfenelektrode (Arbeitselektrode), Silber/Silberchlorid-Elektrode (Referenzelektrode) und einer Platin-

⁶ TOC-Gehalt = Gesamtgehalts an organischem Kohlenstoff (TOC)

oder Glassy-Carbon-Elektrode (Gegenelektrode). Die Geräteparameter für den Anreicherungs- und Bestimmungsschritt sind in unten stehender Tabelle aufgeführt. Mit Ihnen werden zwei bis vier Voltammogramme der Probenlösung aufgenommen. Die für die Urangelhaltsbestimmung notwendigen Parameter sind bereits in der Gerätesoftware des VA Computrace 797 als Standardmethode vorhanden.

Geräteparameter zur Bestimmung des U(VI)-Gehalts in Wässern nach der AdCSV-Methode. $U_{\text{Anreicherung}}$ = Anreicherungspotential, $t_{\text{Anreicherung}}$ = Anreicherungszeit, U_{Messung} = Potentialbereich an der Arbeitselektrode im Bestimmungsschritt, U_{Peak} = Peakpotential von Uran bei gegebenen Bedingungen, ΔE_A = Pulsamplitude

Anreicherungs-schritt	Bestimmungsschritt
$U_{\text{Anreicherung}}$: +150 mV	U_{Messung} : +50 mV bis -200 mV
$t_{\text{Anreicherung}}$: 10 s bis 300 s	U_{Peak} : -90 mV \pm 50 mV
	Messtechnik: Differential-Pulse Mode (DP)
	ΔE_A : -10 mV bis -50 mV

Der Gehalt der Wasserprobe an U(VI) wird mit Hilfe der Standardadditionsmethode durch Zugabe von Uran-Standardlösung bestimmt. Die Auswertung erfolgt automatisch durch die Gerätesoftware des VA Computrace 797.

Manuell oder voll automatisiert – VA Computrace 797, das modulare Arbeitstier

Der VA Computrace 797 kann als Stand-Alone-Gerät für die Uranüberwachung eingesetzt werden. Dies ist beispielsweise für kleinere Wasserlabore mit geringem Probenaufkommen eine attraktive Lösung. Äusserst vorteilhaft sind dabei die niedrigen Anschaffungs- und Betriebskosten.

Um einen möglichst hohen Probendurchsatz und bestmögliche Standardabweichungen der Messergebnisse zu erzielen, sollten Standardmethoden für Laboratorien weitestgehend automatisierbar sein. Dies trifft auch auf die voltammetrische Bestimmung von Uran mit Metrohm-Geräten zu. Das voll funktionstfähige Basisgerät VA Computrace 797 kann mit verschiedenen Erweiterungen modular und flexibel ergänzt werden. Die Hilfslösung und der Kalibrierstandard werden mit je einem Dosino 800 zudosiert. Zusammen mit der Spülausrüstung, die 2 Peristaltikpumpen 772 (Pump-Unit) enthält, und dem Compact VA Autosampler 813 ergibt sich das voll automatisierte MVA-3-System, mit dem bis zu 18 Proben bestimmt werden können. Damit lässt sich die gesamte Uran-Bestimmung von der Probenzugabe bis hin zum Absaugen und Spülen der Messzelle vollständig automatisieren.

Die bei der Bestimmung notwendige Einstellung des pH-Werts in der Messlösung kann auch vollautomatisch direkt im Messgefäss mit Hilfe eines MPT Titrinos 798 erfolgen⁷.

Das voll automatisierte MVA-3-System zur Uran-Bestimmung mit VA Computrace 797, zwei Dosinos 800, Compact VA Autosampler 813 und zwei Peristaltikpumpen 772.



⁷ Erfordert Advanced VA Sample Processor 838 anstelle des Compact VA Autosamplers 813.