

This article was downloaded by:

On: 19 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



International Journal of Environmental Analytical Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713640455>

Anwendung der Glas Carbon Elektrode für die Quecksilberbestimmung in Flußwasser mittels der Differential-Puls inversen Voltammetrie (DPAW)

Konstantin Kritsotakis^a; Norbert Laskowski^a; Heinz Jürgen. Tobschall^a

^a Institut für Geowissenschaften, Lehrinheit Mineralogie der Johannes Gutenberg Universität, Saarstrasse, B.R., Deutschland

To cite this Article Kritsotakis, Konstantin , Laskowski, Norbert and Tobschall, Heinz Jürgen.(1979) 'Anwendung der Glas Carbon Elektrode für die Quecksilberbestimmung in Flußwasser mittels der Differential-Puls inversen Voltammetrie (DPAW)', International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 6: 3, 203 – 216

To link to this Article: DOI: 10.1080/03067317908071174

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03067317908071174>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Anwendung der Glas Carbon Elektrode für die Quecksilberbestimmung in Flußwasser mittels der Differential-Puls inversen Voltammetrie (DPASV)

KONSTANTIN KRITSOTAKIS, NORBERT LASKOWSKI und
HEINZ JÜRGEN TOBSCHALL

*Institut für Geowissenschaften, Lehrinheit Mineralogie der Johannes
Gutenberg Universität, Mainz, D-6500 Mainz, Saarstrasse 21, B.R. Deutschland*

(Received June 7, 1978)

The Glassy Carbon Electrode was used for Mercury determination in "synthetic solutions" as well as in river water by stripping Voltammetry. Best results were obtained with a supporting electrolyte of the chemical composition 0.1m KSCN, 0.025n HCl and 20 ng/ml Cu^{2+} . The optimal pH was found to be 2.8 and the optimal deposition potential -1.0 volt. It is possible to determine at to 1.5ppb Hg^{2+} in river watersamples.

Es wurde die Glas Carbon Elektrode benutzt, um Quecksilber sowohl in "synthetischen Lösungen" als auch in Flußwasser invers-voltammetrisch zu bestimmen. Für die Bestimmung hat sich ein Grundelektrolyt der Zusammensetzung 0.1 m KSCN, 0.025 n HCl und 20 ng/ml Cu^{2+} gut bewährt. Als optimaler pH-Wert für die Bestimmung wurde $\text{pH}=2.8$ und als optimale Elektrolysespannung -1.0 Volt ermittelt. Durch das Verfahren können bis zu 1.5ppb Hg in natürlichen Wasserproben erfasst werden.

KEY WORDS: Stripping voltammetry, mercury, environment.

EINLEITUNG

Die Kontrolle der Quecksilberbelastung natürlicher Ökosysteme erlangte,

wegen des toxischen Charakters dieses Metalles gegenüber der Biomasse, weltweit eine eminente Bedeutung.

Eine Fülle analytischer Methoden wurden hierfür entwickelt und publiziert.^{1, 2, 3}

Alle bisher angewandten analytischen Methoden sind jedoch nur für die Bestimmung der Total-Quecksilberkonzentration geeignet.¹ Die toxische Wirkung des Quecksilbers hängt jedoch nicht nur von der Totalkonzentration, sondern auch von den Konzentrationsanteilen des freien (aquatisierten) und des gebundenen (komplexierten, chelatisierten) Metalles ab.¹

Zur getrennten Erfassung der freien- und gebundenen Anteile eines Metalles in einem aquatischen Ökosystem eignen sich elektrochemische und speziell die voltammetrischen Methoden.^{4, 5, 6}

Die Potentiometrie mit ionensensitiven Elektroden, hat sich bereits bei Untersuchungen über das Bindungsverhalten des Quecksilbers in anthropogen belasteten aquatischen Systemen gut bewährt.^{7, 8}

Vorteilhafter ist jedoch die inverse Voltammetrie, die nicht nur eine simultane Bestimmung mehrerer Metalle ermöglicht, sondern auch die Erfassung der Metalle im Spurenbereich erlaubt.

Die theoretischen Grundlagen der inversen Voltammetrie, sowie ihre Anwendungsmöglichkeiten werden in einer Reihe von Monographien diskutiert.^{9, 10, 11, 12}

Die invers-voltammetrische Bestimmung des Quecksilbers erfolgt durch Abscheidung an Platin-Gold-oder Graphitelektroden mit anodischer Wiederauflösung.

Bei Verwendung von Pt- Elektroden wird durch die Wechselwirkung zwischen Pt und Hg und der damit verbundenen Bildung von mehrfachen Peaks der Bestimmungsvorgang des Hg erheblich erschwert.¹³

Andrews *et al.*¹⁴ bestimmten Hg mit Hilfe der Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry unter Verwendung einer rotierenden Gold-(Ring-Disc)-Elektrode. In einer 0.1 m HClO₄-Lösung konnten sie 0.02 bis 20 ppb Hg bestimmen. Allen and Johnson¹⁵ verwendeten eine Ring-Disc-Elektrode, die aus einem Pt- Ring und einem Disc aus Glas-Carbon bestand. Hiermit konnten sie in einer 1 m H₂SO₄-Lösung 0.1 bis 10 ppm Hg invers-voltammetrisch nachweisen. Meist benutzt man jedoch Kohle-Elektroden zur invers voltammetrischen Bestimmung des Quecksilbers. So bestimmten Perone and Kretlow¹⁶ mit einer wachsimprägnierten Graphitelektrode Quecksilber in verschiedenen Grundlösungen, wobei die besten Ergebnisse mit einer 0.1 m KSCN-Lösung erzielt wurden. Glas-Carbon ist ein in jüngerer Zeit entwickeltes Elektrodenmaterial, das wegen seiner hohen Härte, guten Leitfähigkeit, hohen Wasserstoffüberspannung und chemischer Stabilität für elektroana-

lytische Zwecke sehr gut geeignet ist.^{17, 18} Stulikowa¹⁹ zeigte, daß die kathodische Abscheidung des Quecksilbers auf einer rotierenden (Glassy-Carbon)-Disc-Elektrode aus NO_3^- -, SCN^- -, NH_4^+ - und Cl^- -haltigen Lösungen an aktiven Stellen der Elektrodenoberfläche erfolgt. Bei hohen Hg-Konzentrationen scheidet sich das Hg in Form größerer Tropfen ab, wobei deren Verteilung auf der Elektrodenoberfläche nur vom Abscheidungspotential abhängig ist. Die kathodische Abscheidung des Quecksilbers aus einer 50%igen HF-Lösung auf einer Glassy Carbon Elektrode (GCE) wurde ebenfalls diskutiert.²⁰

Bei der invers-voltammetrischen Bestimmung von Schwermetallen in chemisch komplexen Systemen, wie z.B. in natürlichen Wässern, lieferte diese Elektrode sehr gute Ergebnisse.²¹

In dieser Arbeit wird die Anwendung der GCE für die Quecksilberbestimmung in anthropogen belasteten Wasserproben beschrieben und einige Ergebnisse diskutiert.

EXPERIMENTELLES

Die Untersuchungen wurden zur Optimierung der Methode zunächst an Lösungen durchgeführt, die mit bidest. H_2O hergestellt wurden (synthetische Lösungen).

Für die Messungen stand uns ein Polarecord E 506-Polarograph mit Polarographierstand E 505 und eine Glassy Carbon Elektrode EA-276 der Firma Metrohm zur Verfügung. Als Referenzelektrode diente eine $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ gesätt./0.1 m KSCN -Elektrode und als Hilfselektrode eine Pt-Drahtelektrode.

Vor jeder Messung wurde die Zellösung 15 min lang mit nachgereinigtem Stickstoff deaerisiert und während der Anreicherungs- und Auflösungsphase der Stickstoffstrom über die Lösung geleitet. Die kathodische Abscheidung erfolgte bei gleichzeitigem Rühren mit einem teflonbeschichteten Magnetstab, wobei der Rührvorgang 30 sec vor der anodischen Auflösungsphase unterbrochen wurde.

Alle Messungen fanden in einer thermostatisierten Zelle bei $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ statt. Das Volumen der Zellösung betrug stets 25 ml.

Die benutzten Chemikalien waren entweder suprapur Merck oder puranal Riedel de Haen, sowie nachgereinigte p.a. Chemikalien der genannten Firmen. Verdünnte Lösungen wurden täglich aus Fixanal-AAS-Standards der Firma Riedel de Haen hergestellt. Für die Aufbewahrung der Lösungen dienten Behälter aus Quarz oder aus Duran-Glas.

Alle Messungen wurden mehrmals, mindestens jedoch 3x wiederholt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Untersuchungen von Perone und Kretlow¹⁶ zeigten, daß für die invers-voltammetrische Hg-Bestimmung als Grundelektrolyt KSCN am besten geeignet ist. Wir haben deshalb als Grundelektrolyten für die Hg-Bestimmung eine 0.1 m KSCN-Lösung bei allen Messungen verwendet. Auftretende Hg-Doppelpeaks konnten durch Zugabe von HCl- und Cu(II)-Lösung in die Grundlösung eliminiert werden. Es hat sich dabei am besten eine Grundlösung der Zusammensetzung 0.1 m KSCN, 0.025 n HCl, 20 ng/ml Cu²⁺ und einem pH-Wert von ca 2.5 bewährt. Abbildung 1

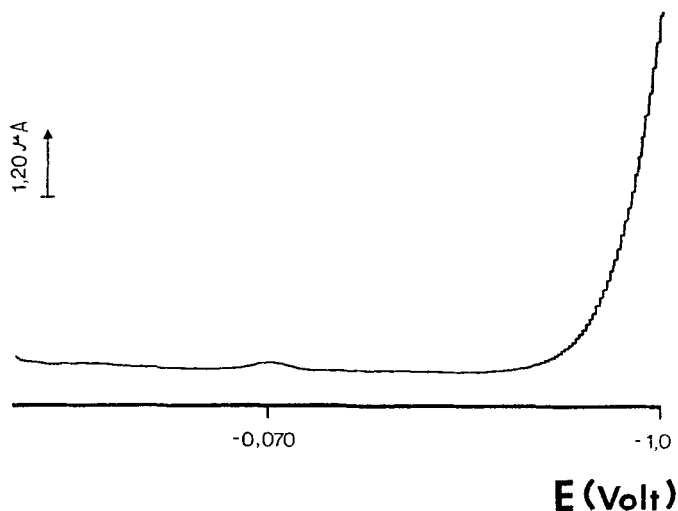


ABBILDUNG 1. Voltammogramm der Grundlösung. ($t_e = 2$ min, $V_e = -1.0$ Volt, $U_{DP} = -10$ mV, $u = 13.3$ mV/s).

zeigt das Voltammogramm dieser Grundlösung. Die Meßbedingungen waren: Anreicherungszeit (t_e) 2 min bei einer Elektrolysenspannung (V_e) von -1.0 Volt. Die Strommessung bei der anodischen Auflösung erfolgte in dem Differential Pulse (DP) Modus bei einer Pulsamplitude von -10 mV, eine Spannungsänderungsgeschwindigkeit (u) von 13.3 mV/sec und bei einer Empfindlichkeit (E) von 6×10^{-8} A/mm. Das Voltammogramm der Grundlösung zeigt bei einem Potential von -0.072 Volt eine schwach ausgebildete Spitze, die wir auf die Gegenwart des Cu²⁺ in dieser Lösung zurückführten. Um dies zu überprüfen, wurde die gleiche Lösung bei -1.0 Volt 5 min lang elektrolysiert und anschließend der anodische Auflösungsstrom registriert (Voltammogramme 1, Abb. 2). Die Spitze bei -0.072 Volt ist nicht mehr vorhanden. Statt dessen sind

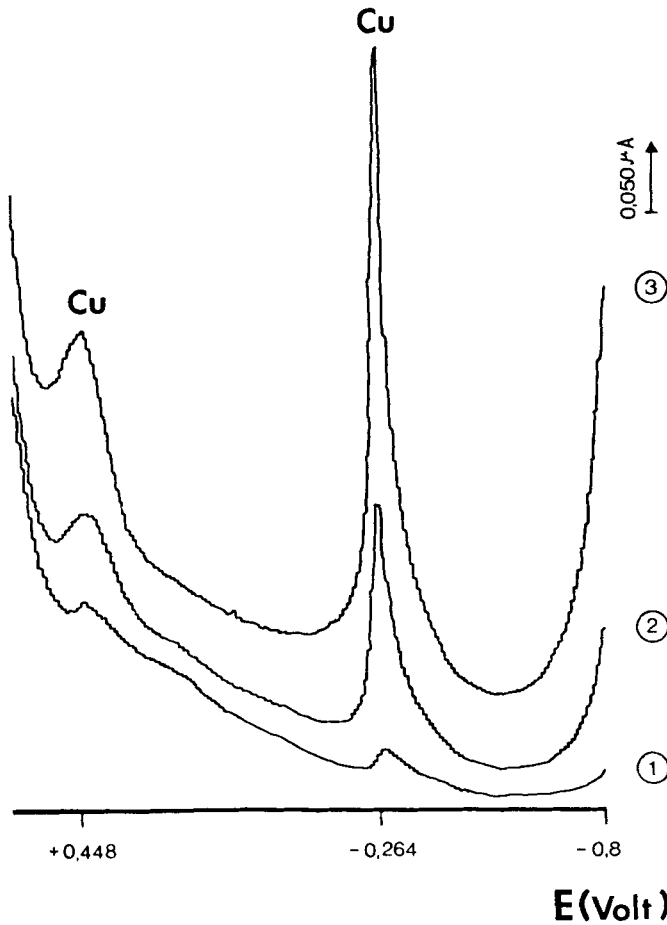


ABBILDUNG 2. Voltammogramme der Grundlösung mit verschiedenen Cu²⁺-Konzentrationen. ($t_c=2$ min, $V_c=-1.0$ Volt, $U_{DP}=-10$ mV, $u=13.3$ mV/s), (1)=20 ng/ml Cu, (2)=60 ng/ml Cu, (3)=100 ng/ml Cu.

zwei Spitzen erschienen, eine mit dem Spitzenpotential $E_p = -0.264$ Volt und eine weitere bei $E_p = +0.448$ Volt.

Bei Erhöhung der Cu-Konzentration in der Zelle durch direkte Zugabe von Cu-Lösung nehmen beide Spitzen zu (Voltammogramme 2 and 3. Abb. 2).

Die Abbildung 3 zeigt die Reproduzierbarkeit der Quecksilberbestimmung mit der GCE. In dieser Abbildung sind vier Voltammogramme der gleichen Grundlösung (0.1 M KSCN) mit 300 ng/ml Hg²⁺ enthalten. Die anodischen Hg-spitzen sind scharf ausgebildet und erscheinen bei einem Potential von $E_p = -0.069$ Volt.

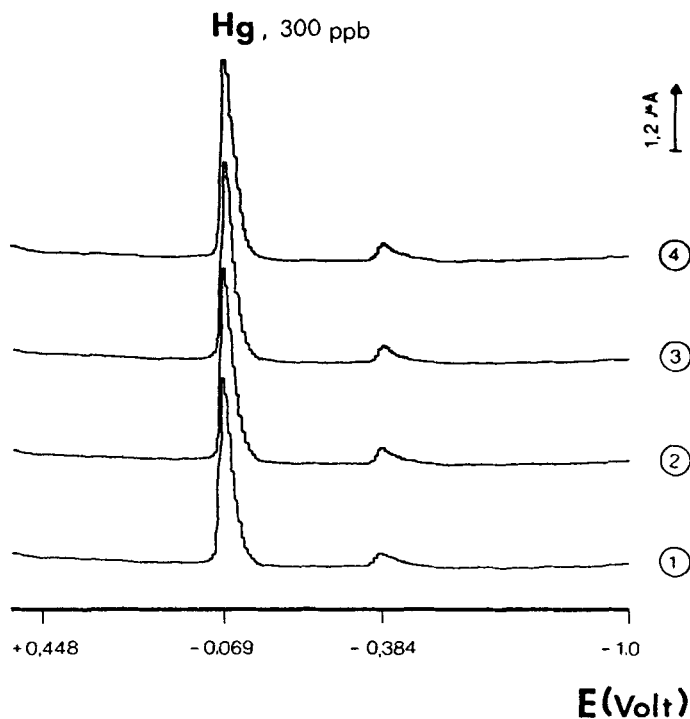


ABBILDUNG 3. Vier Voltammogramme der Grundlösung mit 300 ng/ml Hg. ($t_e = 2$ min, $V_e = -1.0$ Volt, $U_{DP} = -10$ mV, $u = 13.3$ mV/s).

Die Anwesenheit der Cu^{2+} -Ionen in der Lösung scheint zu einer Zunahme der Reversibilität der Hg-Abscheidung¹⁵ sowie zu der Eliminierung von Mehrfach-Peaks zu führen. Die Cu-Stromspitze bei $E_p = +0.440$ Volt erscheint nicht mehr und die Stromspitze bei $E_p = -0.264$ Volt wurde um 120 mV kathodisch verschoben ($E_p = -0.384$ Volt).

Der gegenseitige Einfluß von Hg und Cu wird in der Abbildung 4 gezeigt. Die Grundlösung enthielt in diesem Fall jedoch HNO_3 (0.025 N) statt HCl. In der Abb. 4 ist das Voltammogramm 1 der Grundlösung ohne Cu-Zugabe und das Voltammogramm 2 der gleichen Grundlösung mit 20 ng/ml Cu^{2+} .

Auch in der Gegenwart von HNO_3 liefert Cu zwei anodische Stromspitzen. Voltammogramm 3 ist das der Grundlösung ohne Cu jedoch mit 120 ng/ml Hg. In diesem Fall sind keine Cu-Stromspitzen zu erkennen. Die Hg-stromspitze erscheint bei $E_p = 0.0000$ Volt, während die Stromspitze bei $E_p = -0.446$ Volt auf die Pb-Kontamination der Hg-Lösung und/oder der Grundlösung zurückzuführen ist.

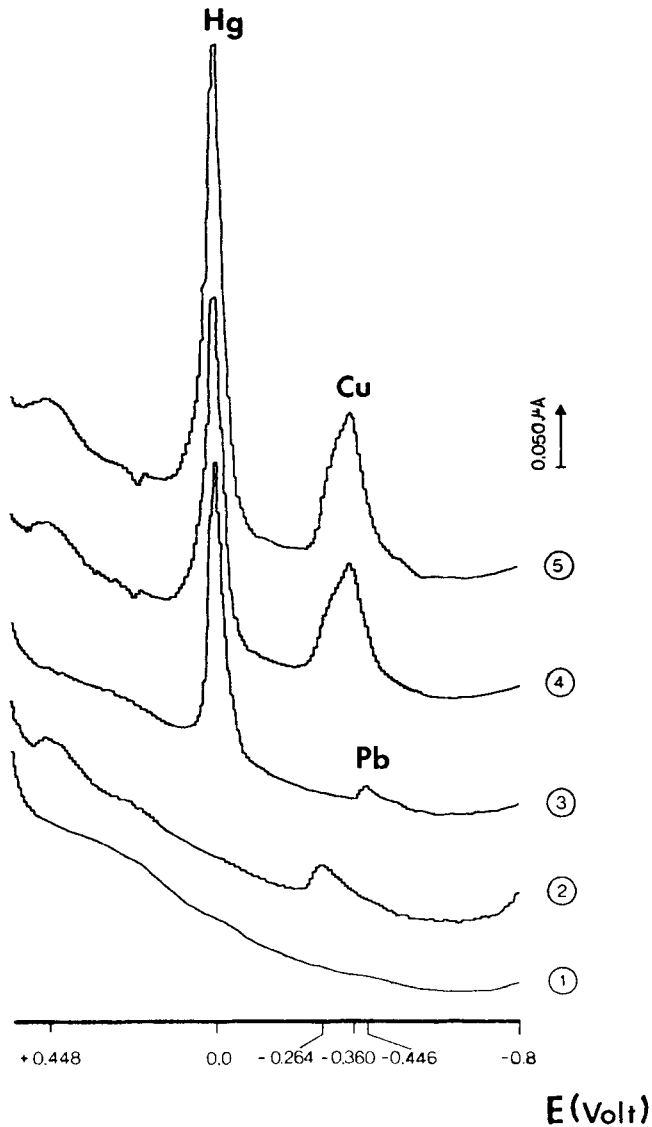


ABBILDUNG 4. Voltammogramme der Grundlösung mit verschiedenen Cu^{2+} - und Hg-Konzentrationen. ($t_c = 2$ min, $V_c = -1.0$ Volt, $U_{DP} = -10$ mV, $u = 13.3$ mV/s); (1)=ohne Cu und Hg, (2)=20 ng/ml Cu, kein Hg, (3)=20 ng/ml Cu und 120 ng/ml Hg, (4)=40 ng/ml Cu und 120 ng/ml Hg, (5)=40 ng/ml Cu und 160 ng/ml Hg.

Durch direkte Zugabe von Cu-Lösung in die Zelle wurde eine Cu-Konzentration von 40 ng/ml Cu^{2+} eingestellt und der anodische Auflösungsstrom erneut registriert (Voltammogramm 4. Abb. 4).

Es erscheinen beide Cu-Stromspitzen, jedoch ist die im kathodischen Bereich liegende um 30 mV gegenüber derjenigen im Voltammogramm 2 kathodisch verschoben. Durch die Cu-Zugabe nimmt der anodische Spitzenstrom des Hg zu.

Erhöhung der Hg-Konzentration in der Zelle von 120 ng/ml auf 160 ng/ml führte sowohl zu einer Erhöhung der Hg-Stromspitze als auch der Cu-Stromspitze (Voltammogramm 5, Abb. 4). Die Gegenwart eines Metalls in der Grundlösung, mit dem das Hg ein stabiles Amalgam bildet, scheint zu einer Verbesserung der Hg-Bestimmung zu führen.

Der Ersatz des HCl durch HNO_3 führte zu einer starken Erhöhung des Grundstromes.

Bei den nachfolgenden Messungen wurde deshalb HCl statt HNO_3 verwendet. Der Linearitätsbereich der i_p - C_{Hg} -Eichkurve in der genannten Grundlösung wird in der Abbildung 5 dargestellt. Die Abhängigkeit

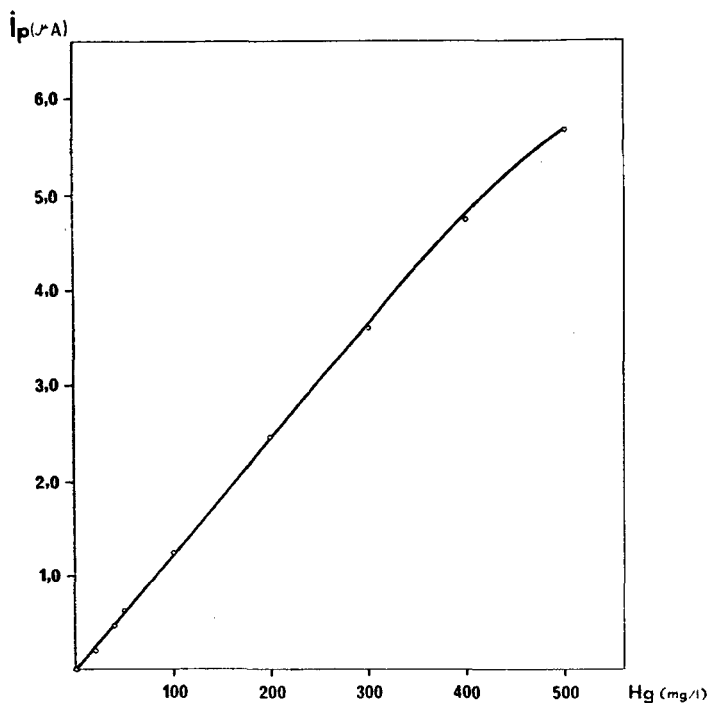


ABBILDUNG 5. Hg-Eichkurve in der Grundlösung.

des anodischen Spitzenstromes (i_p) von der Hg-Konzentration (C_{Hg}) in der Lösung kann bis zu 340 ppb Hg durch die Beziehung

$$i_p = a + bC_{\text{Hg}}$$

beschrieben werden. Die Parameter a und b wurden durch lineare Regression ermittelt und gelten für die angewandten Meßbedingungen.

Für die Regressionsgleichung gilt in diesem Fall

$$i_p = -0.018715 + 0.012458 C_{\text{Hg}}$$

wobei die Streuung der Regressionsgeraden (S_{yx}) 0.024879 und der Korrelationskoeffizient der Messdaten $r=0.999811$ beträgt.

Die theoretische Nachweisgrenze unter den benutzten Messbedingungen ergibt sich aus der Regressionsgleichung für $i_p=0$ bei $C_{\text{Hg}} \neq 0$ zu 1.5 ppb Hg. Diese theoretische Grenzkonzentration könnte durch längere Elektrolysezeiten ($t_e=10$ min) bei sonst konstanten Bedingungen erreicht werden. Bei $t_e=2$ min ergab sich jedoch eine Nachweisgrenze von ca. 4 ppb Hg (4 ng/ml).

Die pH-Abhängigkeit der anodischen Hg-Stromspitzen wird in der Abbildung 6 gezeigt. Als optimaler pH-Bereich für die Hg-Bestimmung kann der Bereich $2.5 \leq \text{pH} < 3$ betrachtet werden.

Den Einfluß der Elektrolysepotentialspannung (V_e) auf die anodische Stromspitze des Hg sieht man in der Abbildung 7. Der maximale Grenzstrom wird dabei für $\text{pH}=2.8$ bei einer Elektrolysepotentialspannung

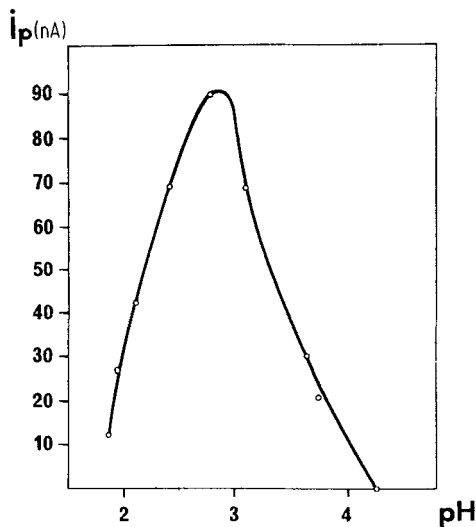


ABBILDUNG 6. pH-Abhängigkeit des anodischen Hg-Spitzenstromes.

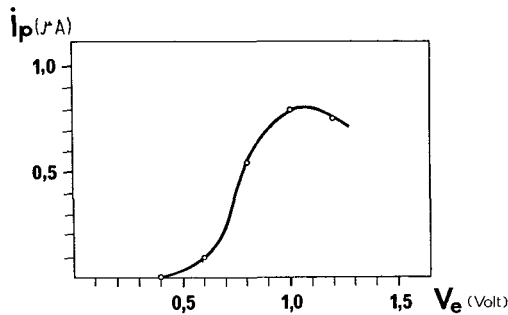


ABBILDUNG 7. Abhängigkeit des anodischen Hg-Spitzenstromes von der Elektrolysen-spannung.

zwischen $-0.9 > V_e \geq -1.1$ Volt erreicht. Bei $V_e < -1.1$ Volt wird, wegen der einsetzenden H_2 -Entwicklung, eine vollständige Hg-Abscheidung verhindert.

Als optimale Elektrolysenspannung hat sich eine Spannung von -1.0 Volt erwiesen. Sie liegt ausreichend innerhalb des Grenzstrombereiches.

Die hier, an Hand einer "synthetischen Lösung" diskutierte Hg-Bestimmung, wurde auch auf natürliche Wässer ausgedehnt.

Hierzu wurden Wasserproben verwendet, die aus der Nähe der Mündung des Schwarzbaches im Ginsheimer-Altrhein bei Mainz stammten.

Dieser Bereich des Ginsheimer-Altrheines wird seit langem durch kommunalindustrielle Abflüsse mit organischen und anorganischen Ballaststoffen beansprucht. Das hat dazu geführt, daß die Sedimente dieses Flußabschnittes mit Schwermetallen und besonders mit Quecksilber kontaminiert sind.^{22,23} Das Wasser in diesem Bereich hat eine intensive braunschwarze Farbe und riecht stark nach Schwefelwasserstoff.

Die Entnahme der Wasserproben erfolgte direkt aus der Flußoberfläche mit 1l-Niederdruckpolyäthylen-Flaschen. Die Wasserproben wurden bis zur Analyse bei 4°C aufbewahrt.

Vor der Analyse wurden die Wasserproben durch sauer (1N HNO_3) gewaschene Watman GF/F-Filter filtriert. Zur Entfernung der partikulierten Stoffe sowie eines großen Teils der Tensiden, die den elektrochemischen Vorgang beeinflussen wurden die Wasserproben zusätzlich durch ein Millipore-Membranfilter von $0.2 \mu\text{m}$ Porendurchmesser filtriert.²⁴ In jeweils 50 ml Aliquoten der so behandelten Wasserproben wurde KSCN gelöst und suprapur HCl sowie Cu-Lösung hinzugefügt, so daß die 50 ml Aliquoten 0.1 m in KSCN und 0.025 n in HCl waren und 20 ng/ml Cu^{2+} enthielten. 25 ml dieser Lösungen wurden in die Zelle gebracht und bei den

gleichen Bedingungen wie bei der "synthetischen Lösung" auf Hg untersucht.

In der Abbildung 8 sind drei Voltammogramme einer Altrhein-Wasserprobe

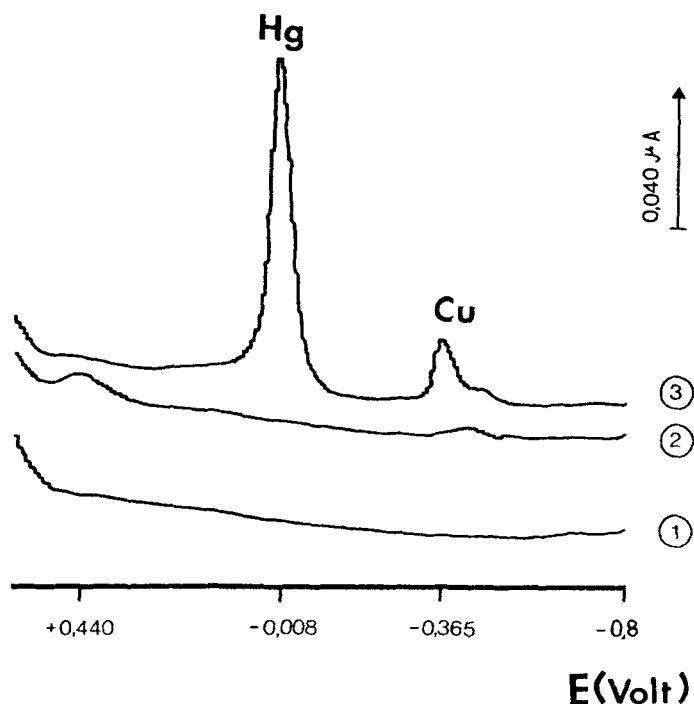


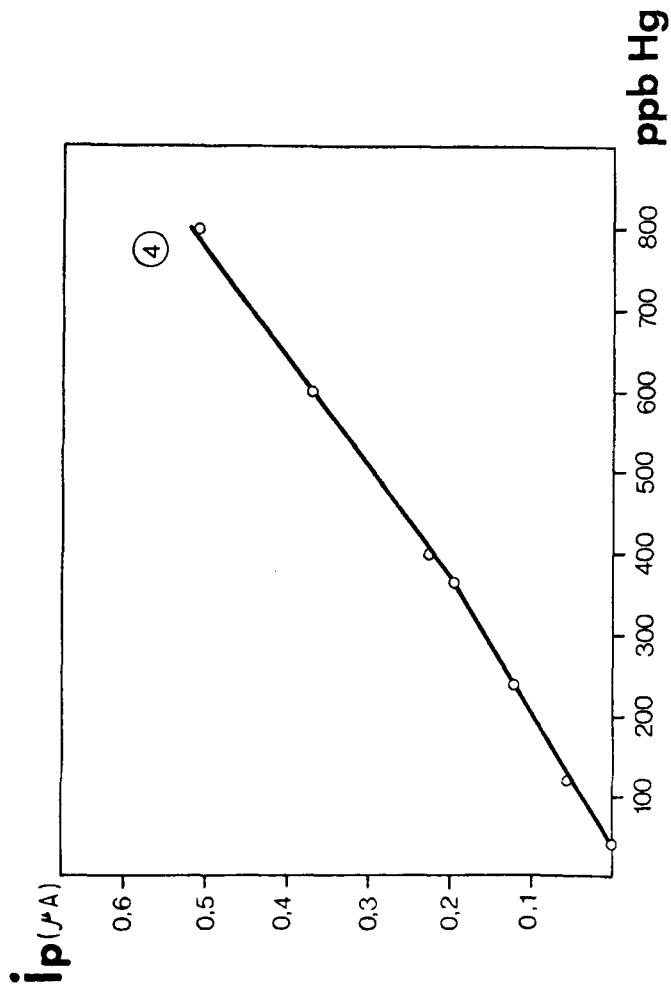
ABBILDUNG 8. Hg-Bestimmung in eine Altrhein-Wasserprobe. ($t_r = 2$ min, $E_i = -1.0$ Volt, $U_{DP} = -10$ mV, $u = 13.3$ mV s). (1) = Wasserprobe, (2) = 40 ng/ml Hg, (3) = 240 ng/ml Hg.

enthalten, die am 18.9.1976 entnommen wurde. Das Voltammogramm 1 ist das der Wasserprobe. Durch Zugabe von Hg-Lösung wurde die Hg-Konzentration in der Zelle auf 40 ng/ml Hg eingestellt.

Im Voltammogramm 2 erscheinen nach der Hg-Zugabe nur die Cu-Stromspitzen. Nach erneuter Zugabe von Hg-Lösung wurde die Hg-Konzentration auf 240 ng/ml erhöht. In diesem Falle erscheint die Hg-Stromspitze bei $E_p = 0.0000$ Volt scharf ausgebildet. Die Cu-Stromspitze bei $E_p = -0.365$ Volt ist ebenfalls gut zu erkennen, während diejenige bei $E_p = +0.440$ Volt nicht mehr erscheint.

In allen Altrhein-Wasserproben konnte erst nach oxidativer Behandlung mit HNO_3 und H_2SO_4 (1 : 1) Quecksilber nachgewiesen werden.

Genauere Untersuchungen²⁵ zeigen, daß das in der Lösung enthaltene

ABBILDUNG 9. Titration einer Altheim-Wasserprobe mit Hg^{2+} .

Quecksilber in Form elektrochemisch inaktiver (stabiler) Organokomplexe vorliegt und deshalb nicht nachzuweisen war. Durch die oxidative Behandlung der Wasserproben wurden die Organokomplexe zerstört und dadurch das Quecksilber freigesetzt.

Dieses Verhalten wird durch die Abbildung 9 verdeutlicht. In dieser Abbildung wurde die am 18.3.1976 entnommene Wasserprobe durch direkte Zugabe von Hg "titriert". Diese "Titrationskurve" zeigt einen Knickpunkt bei ca. 380 ppb Hg. Dieser Knickpunkt ist als Titrationsendpunkt möglicher Liganden zu betrachten.²⁵

In der Tabelle I sind die Hg-Konzentrationen einiger Wasserproben, deren pH-Wert und die jeweilige Leitfähigkeit angegeben.

TABELLE I
Quecksilberkonzentration, pH-Wert und Leitfähigkeit einiger Altrhein-Wasserproben

Wasserprobe vom	pH	λ (μ S)	T_{Hg} (μ g/l)	$[\text{Hg}]_f$ (μ g/l)	$[\text{Hg}]_g$ %
10. 1.1976	8.05	1.9×10^3	4.1	—	100
18. 3.1976	8.40	0.9×10^3	6.8	—	100
25. 5.1976	7.82	0.9×10^3	32.0	—	100
6.12.1976	6.56	1.4×10^3	6.2	—	100
11. 1.1977	8.00	1.5×10^3	8.3	—	100
22. 2.1977	7.60	0.7×10^3	4.1	—	100

Die nach der oxidativen Behandlung bestimmte Hg-Konzentration wird als die Total-Hg-Konzentration der Wasserprobe betrachtet, während die Hg-Konzentration in der nicht oxidierten Wasserprobe als die freie Hg-Konzentration angesehen wird.

Die freie Konzentration setzt sich aus den Konzentrationen des freien, aquatisierten, und des labil gebundenen Quecksilbers zusammen. Die Differenz zwischen der Total-Hg-Konzentration (T_{Hg}) und der Freien-Hg-Konzentration ($[\text{Hg}]_f$) liefert die Konzentration des elektrochemisch stabil gebundenen Quecksilbers ($[\text{Hg}]_g$).

In den untersuchten Wasserproben lag das Quecksilber zu 100% stabil gebunden vor. Dieses Ergebnis stimmt mit dem von Mantoura *et al.*²⁶ überein. Die Total-Hg-Konzentration in den untersuchten Wasserproben schwankte zwischen 4 und 8 μ g/l Hg. Nur die Wasserprobe vom 25.5.1976 zeigte einen extremen Konzentrationswert. Kennzeichnend für alle Altrhein-Wasserproben ist, daß die Total-Hg-Konzentrationen erheblich über der Sicherheitsgrenze von 1 μ g/l Hg liegen. Es muß außerdem beachtet werden, daß das gesamte Quecksilber in Form stabiler Komplexe vorliegt, die toxisch auf die lebende Biomasse wirken können.

Anerkennung

Die Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft (To 53/5-7) unterstützt.

Literaturverzeichnis

1. F. M. D'Itri, *The Environmental Mercury Problem* (CRC-Press, Cleveland, 1972).
2. R. G. Schmith, Methods of Analysis of Mercury and its Compounds; in *Environmental Mercury Contamination*. Ed. R. Hartung and B. D. Dinman (Ann Arbor, Michigan, 1972), pp. 97-136.
3. R. G. Schmith and H. L. Windom, Analytical Handbook for the Determination of Arsenic, Cadmium, Cobalt, Copper, Iron, Lead, Manganese, Mercury, Nickel, Silver and Zinc in the Marine and Estuarine Environments. (Technical Report Series No. 72-6, Georgia Marine Science Center, 1972).
4. M. Whitfield, The Electroanalytical Chemistry of Sea Water; in *Chemical Oceanography*. Eds. J. P. Riley and G. Skirrow (Academic Press, London, 1975), Vol. 4, pp. 1-154.
5. H. W. Nürnberg, M. Stoepper and P. Valenta, *Thal. Jugoslavica* **11**, 86 (1975).
6. H. W. Nürnberg, P. Valenta, L. Mart, B. Raspor and L. Sipos, *Z. Anal. Chem.* **282**, 357 (1976).
7. S. Ramamoorthy and D. J. Kushner, *J. Fish. Res. Board. Canada* **32**, 1755 (1975).
8. S. Ramamoorthy and B. R. Dust, *Can. J. Earth Sci.* **13**, 530 (1976).
9. E. Barendrecht, Stripping Voltammetry; in *Electroanalytical Chemistry*, Ed. A. J. Bard (Marcel Dekker, New York, 1976) Vol. 2, pp. 53-109.
10. Kh.Z. Brainina, *Stripping Voltammetry in Chemical Analysis* (John Wiley, New York, 1974).
11. R. Neeb, *Inverse Polarography und Voltammetry* (Verlag Chemie, Weinheim, 1969).
12. F. Vydra, K. Stulik and E. Juláková, *Electrochemical Stripping Analysis* (Ellis Horwood, New York, 1976).
13. M. Z. Hassan, D. F. Utereker and S. Bruckenstein, *Electroanal. Chem.* **42**, 161 (1973).
14. R. W. Andrews, J. H. Larochelle and D. C. Johnson, *Anal. Chem.* **48**, 213 (1976).
15. R. E. Allen and D. C. Johnson, *Talanta* **20**, 799 (1973).
16. S. P. Perone and W. J. Kretlow, *Anal. Chem.* **8**, 968 (1965).
17. F. J. Miller and H. E. Zittel, *Anal. Chem.* **12**, 1866 (1963).
18. T. Yoshimori, M. Arnakawa and T. Takeuchi, *Talanta* **12**, 147 (1965).
19. M. Stulikova, *Electroanal. Chem.* **48**, 33 (1973).
20. A. M. Bond, T. A. O'Donnell and R. J. Taylor, *Anal. Chem.* **8**, 1063 (1974).
21. T. M. Florence, *J. Electroanal. Chem.* **27**, 273 (1970).
22. N. Laskowski, *Diplomarbeit, Naturwissenschaften*, Univ. Mainz (1975).
23. N. Laskowski, Th. Kost, D. Pommerenke, A. Schäfer and H. J. Tobschall, Abundance and Distribution of Some Heavy Metals in recent Sediments of a Highly Polluted Limnic-Fluvial Ecosystem Near Mainz, West Germany; in *Environmental Biogeochemistry*. Ed. J. O. Nriagu, Vol. 2 (Ann Arbor, Michigan, 1976).
24. K. Kritsotakis and H. J. Tobschall, *Z. für anal. Chem.* (in Press) 1978.
25. K. Kritsotakis, H. J. Tobschall and F. E. Brinckman (1978) (to be submitted).
26. R. F. C. Mantoura, A. Dickson and J. P. Riley, *Estuar. Coast. Mar. Sci.* **6**, 378 (1978).