

Schnelle, zuverlässige Quecksilberbestimmung in Blut, Urin, Haaren und Gewebe, ohne Probenvorbereitung

Gerald Grüber, Isny
Werner Lautenschläger, Leutkirch

Zusammenfassung

Die direkte Quecksilber-Bestimmung in medizinischen Proben wie Urin, Blut und Gewebe zeigt deutliche Vorteile gegenüber der klassischen Kaldampftechnik. Das Kaldampf-Verfahren ist durch aufwändige Probenvorbereitungsverfahren wie Aufschlüsse, chemische Zusätze mit einer großen Anzahl von Fehlermöglichkeiten und Störungen verbunden. Außerdem müssen ständig wechselnde Blindwerte aus den Chemikalien, Gefäßen und Laborumgebung gemessen und korrigiert werden. Das hat zusätzlich eine große Anzahl an Messungen zur Folge. Die einfache, schnelle und zuverlässige „direkte Analytik“ ist zudem wesentlich preiswerter, da keine hohen Kosten für Chemikalien und Zeitaufwand anfallen. Die „direkte Technik“ gewährleistet somit eine störungsfreie Messung, ohne zeitraubende und fehlerbehaftete Probenvorbereitungs- und Verdünnungs-Schritte.

Schlüsselwörter: Quecksilber, Kaldampf-technik, direktes Verfahren

Abstract

Direct mercury determination in medical samples such as urine, blood and tissue shows distinct advantages over the traditional cold vapor technique. The cold vapor method requires time-consuming sample preparation steps such as digestions, chemical additives entailing a lot of possible errors. In addition, ever-changing blank values have to be measured from the chemicals, vessels and laboratory environment and corrected. That means a large number of additional measurements. Another disadvantage is a necessary permanent control of impurities of all chemicals. The need for many chemicals and various treatment steps is a steady source of errors. In many cases additional cleaning steps of chemicals are necessary. The simple, fast and reliable "direct analysis" is much cheaper since no high chemical costs and time expenditure incur and ensures a trouble-free measurement without time-consuming and error-prone sample preparation and dilution steps.

Keywords: Mercury cold vapor technique, direct method

Quecksilber wird heute in großen Mengen bis ca. 200.000 Tonnen pro Jahr freigesetzt, insbesondere bei der Erz-Verhüttung (Metall-, Stahl-Gewinnung), Energieerzeugung mit fossilen Brennstoffen und bei chemischen Prozessen. Damit gelangt das Quecksilber in die Umwelt und somit in die Nahrungskette. Ein großer Teil gelangt zu Mensch und Tier. Amalgamfüllungen, die in der Zahnmedizin heute noch oft eingesetzt werden, stellen eine Quecksilberquelle für den menschlichen Körper dar. Messbare Mengen können zusammen mit dem Konsum von Getränken, wie z. B. Wein, Obstsaften, Essig freigesetzt werden. Ein Schnelltest über die Freisetzung von Quecksilber aus Amalgamfüllungen kann mit Kaugummi vorgenommen werden. Beim Kauen lösen sich sehr schnell größere Mengen in Abhängigkeit von Anzahl und Alter der Amalgamfüllungen. Die Werte sind sehr einfach und zuverlässig mit Hilfe der direkten Bestimmungsmethode zu ermitteln. Die Quecksilbergehalte bei Mensch und Tier lassen sich durch die Analyse von Blut, Urin, Haaren, Gewebe usw. untersuchen. Die Konzentration im Blut liegt zwischen 0,05 µg/kg und 15 µg/kg (bzw. µg/Liter) und im Urin zwischen 0,05 µg/kg und bis 40 µg/kg. Bei Kindern und Erwachsenen ohne Amalgamfüllungen liegen die Normalwerte im Bereich von 1 bis 3 µg/kg und sind somit im Wesentlichen von der Ernährung abhängig. Neue Be-

stimmungsverfahren von Schwermetallen in pharmazeutischen Produkten wurden zunächst für USA und Europa festgelegt [1]. Bei diesen Bestimmungsverfahren wird die tägliche Einnahme an pharmazeutischen Produkten definiert. Neue Untersuchungen ergaben [2], dass die Werte noch zu hoch sind und müssen in Zukunft deutlich verringert werden. Eine Übertragung auf Nahrungsmittel ist sicherlich der nächste logische Schritt, da weitere Schwermetalle wie Nickel und Elemente aus der Platin-Gruppe als Katalysatoren hinzukommen. Große Mengen an Quecksilber nehmen Menschen durch Emissionen an Arbeitsplätzen im Bergbau sowie bei der Herstellung von quecksilberhaltigen Produkten (Chemikalien, Lichtquellen, Thermometer usw.) auf. Über den Quecksilbereintrag aus diesen Gefahrenquellen stehen zahlreiche Publikationen zur Verfügung [3, 4, 5, 6]. Eine Überwachung ist somit notwendig.

Quecksilber-Analysen mit der Kaldampf-Technik

Zur Bestimmung von Quecksilber in verschiedenen Proben wird bisher hauptsächlich das klassische „Kaldampf-Verfahren“ eingesetzt [7] [8]. Für diese Methode sind viele chemische Präparationsschritte notwendig, wodurch Messfehler entstehen können. Zunächst müssen die Proben durch einen Aufschluss mit ox-



Abb. 1: Arbeitsschritte bis zum Resultat

© MLS

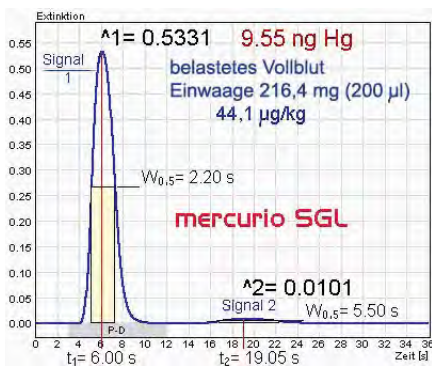


Abb. 2: Signal-Darstellung einer stark belasteten Blutprobe
(Bei einer Messwertkonzentration von 10 ng Hg sind bereits beide Hg-Signale (λ^1 und λ^2) deutlich erkennbar.)
© MLS

dierenden Chemikalien wie Salpetersäure in Lösung gebracht werden. Je nach Zusammensetzung der Proben sind weitere Chemikalien wie Salzsäure, Schwefelsäure oder bei silikahaltiger Matrix Fluss-Säure als Reagenzien erforderlich. Sämtliche Chemikalien und Behälter enthalten unterschiedliche Mengen an Quecksilber-Verunreinigungen und erfordern eine permanente Blindwert-Überwachung. Bei geringen Konzentrationen in organischen Probenmatrizes sind somit häufig die Blindwerte höher als die zu bestimmenden Hg-Konzentrationen. Dadurch sind die erforderlichen Bestimmungsgrenzen nicht mehr erreichbar. Weitere Probleme bei der klassischen Kaltdampftechnik rufen organische Reste schwer aufzuschließender Substanzen wie Aromaten-Reste und Gase wie NO_x, Chlor usw. hervor. Diese erzeugen unspezifische Absorptionen und somit beträchtliche Messfehler.

Das direkte Quecksilber-Bestimmungsverfahren

Eine präzise Bestimmung von Quecksilber in unterschiedlichen Proben und biologischen

Materialien wie Blut, Urin, Haaren und Gewebe ist durch die direkte Technik (DMA Direct Mercury Analyzer) praktisch störungsfrei durchführbar. Die Quecksilber-Freisetzung erfolgt durch Verbrennung der Proben bei Temperaturen bis 950 °C im Sauerstoffstrom. Der Sauerstoff dient gleichzeitig als Transportgas und zeigt im Gegensatz zu flüssigen Reagenzien extrem geringe Quecksilber-Verunreinigungen. Neben dem enormen Zeitvorteil ist auch der gesamte Chemikalienverbrauch etwa um einen Faktor 5 kostengünstiger. Die direkte Verbrennungs-Methode der Probe bei hohen Temperaturen mit Hg-Anreicherung gewährleistet somit eine einfache und störungsfreie Analytik. Das gasförmige Reagenz (Sauerstoff oder Luft) ergibt in der Regel extrem geringe Blindwerte, wodurch eine Beeinflussung auf die Resultate praktisch ohne Auswirkung bleibt. Gleichzeitig werden dadurch die Bestimmungsgrenzen und die Präzision deutlich verbessert. Die Kalibrierung der Atomabsorptions-Geräte ist über mehrere Monate verwendbar und kann durch routinemäßig durchgeführte Standardmessungen überprüft und bei Bedarf korrigiert werden.

Interferenzfreie Analytik mit geringstem Arbeitsaufwand

Durch die hohe Verbrennungstemperatur, die katalytische Behandlung der Verbrennungsgase und selektive Anreicherung erhält man eine störungsfreie Quecksilber-Analyse mit kompletter Auswertung. Die Mess-Werte erhält man ohne Interferenzen und unabhängig von der Art der Proben (wie Speichel, Blut, Kaugummi, Haare, Urin, ...).

Bis zum Resultat sind praktisch nur zwei einfache Arbeitsschritte notwendig (Abb. 1):

- 1. Schritt:** Die Proben werden auf eine Keramikmatte in ein Quarzröhrchen dosiert bzw. eingewogen. Das Gerät übernimmt automatisch die Einwaagen.
- 2. Schritt:** Der Probenträger wird in den Lift gestellt und die START-Taste gedrückt. Die

Probe fährt automatisch in das Analysesystem. Nur fünf Minuten später werden die Resultate in Tabellenform zusammen mit der Hg-Signal-Analyse ausgegeben.

Zuverlässige Hg-Analysen mit der „direkten Technik“

Unabhängig von der Probenmatrix werden mit dem „direkten Verfahren“ präzise Messwerte mit hoher Genauigkeit erhalten. Dies zeigt sich auch durch die geringe Messwertstreuung gegenüber dem vorgegebenen Toleranz-Bereich. Eventuelle Störungen während einer Messung werden durch das System automatisch erkannt, erfasst und dargestellt. Das geschieht durch Auswertung der Signalform, -Lage und -Halbwertsbreite (Abb. 2) sowie weiterer signalbeeinflussender Parameter-Kontrollen. Für jede Probe werden weiter alle graphischen Daten mit vollständigem Programm-Verlauf der Analyse gespeichert und können jederzeit später zurückverfolgt und nachvollzogen werden. Diese einzigartige Datenerfassung gewährleistet ein Höchstmaß an analytischer Zuverlässigkeit und wird durch umfangreiche Ringversuche bestätigt (siehe Tabelle). ■

Literatur

1. Pharmacopeial Forum Vol. 36 (1) (2010)
2. GIT Labor-Fachzeitschrift (8/2011), „Ersatz der colorimetrischen Sulfid-Bestimmung“, G. Grübler, H. Quast und K. Fenk
3. Zentralbl. Hyg Umweltmed, 198, 485-501 (1996) „Hair analysis in environmental medicine“, M. Wilhelm und H. Idel
4. U.S. Environmental Protection Agency (1997) „Quecksilber in Luft“
5. World Health Organization (2008) Global InfoBase: „Tabacco“
6. Kommission Human-Biomonitoring des Umweltbundesamtes (1999) „Stoffmonographie Quecksilber-Referenzwerte (HBM)“, Gesundheits-schutz 42:533-539
7. Lebensmittel - Bestimmung von Elementspuren - Bestimmung von Quecksilber mit Atomabsorptions-Spektrometrie (AAS)-Kaltdampftechnik nach Druckaufschluss; Deutsche Fassung EN 13806:2002-11
8. Sludge, treated biowaste and soil - Determination of mercury - Part 1: Cold-vapour atomic absorption spectrometry ,(CV-AAS); German version CEN/TS 16175-1:2013

Tabelle 1: Auswertung im Vergleich

Probenart	Resultate Ringversuche		direktes Verfahren (DMA/mercurio SGL)	
	Toleranzbereich Ringversuch	Sollwerte aus Mittelwerten	Hg-in µg/l	Relative Std. Abweichung (bei 3-fach Messung)
Probe A Blut 1	1,74 - 3,46 µg/l	2,60 µg/l	2,76 µg/l	± 1,33%
Probe B Blut 1	3,11 - 5,15 µg/l	4,13 µg/l	4,67 µg/l	± 0,74%
Probe A Harn 1	0,60 - 1,47 µg/l	1,04 µg/l	0,94 µg/l	± 0,63%
Probe B Harn 1	2,33 - 4,13 µg/l	3,23 µg/l	3,63 µg/l	± 1,35%
Proben mit höheren Hg-Gehalten				
Probe A Blut 2	8,7 - 13,4 µg/l	11,1 µg/l	12,67 µg/l	± 0,68%
Probe B Blut 2	37,3 - 53,4 µg/l	45,4 µg/l	46,49 µg/l	± 1,35%
Probe A Harn 2	10,6 - 17,0 µg/l	13,8 µg/l	16,37 µg/l	± 0,39%
Probe B Harn 2	54,6 - 79,6 µg/l	67,1 µg/l	77,87 µg/l	± 1,92%



gruebler@nta-isny.de
(Prof. Dr. Gerald Gruebler)



wl@mls-mikrowellen.de
(Dipl.-Ing. Werner Lautenschläger)