

# Quecksilberanalytik

## Für jede Applikation die optimale Methode

Gernot Kopp\*)



Die Bestimmung von Quecksilber im Ultraspurenbereich in unterschiedlichsten Proben sollte einfach und ohne Fehler erfolgen. Je nach Analysenverfahren und Matrix müssen verschiedene Probenvorbereitungen durchgeführt werden. Ein Überblick über die empfindlichsten Analysetechniken und Geräte ermöglicht die Einschätzung, welches Verfahren optimal geeignet ist. In diesem Artikel wird insbesondere auf die Analyse schwieriger Proben wie Brennstoffe, Böden, Schlämme, Wasser und Gase eingegangen.

Das Quecksilber nimmt von allen Elementen eine Sonderstellung ein, da es als Flüssigkeit einen hohen Dampfdruck besitzt und leicht über die Gasphase abgetrennt werden kann. In der Natur kommt es in verschiedensten äußerst giftigen Verbindungen vor. Neben den natürlichen Quellen aus vulkanischer Tätigkeit und Erzen spielt der Mensch bei der Anreicherung eine entscheidende Rolle. Zwar reduzieren Verbrennungskraftwerke durch Abscheidungsverfahren den Hg-Gehalt der Abluft und überführen das Element in eine

zunächst stabile Form. Jedoch nimmt weltweit die Anzahl der Kohlekraftwerke stetig zu, was für eine weitere Belastung sorgt.

Zudem ist Quecksilber als Umweltgift sehr mobil und wird selbst aus stabilen Verbindungen durch Sauerstoff, UV-Licht, hohe Temperaturen und Bakterien immer wieder in mobiler Form freigesetzt und in der Nahrungskette angereichert. Aufgrund dieser Problematik und neuer Bestimmungsverfahren [1] werden weltweit immer mehr Proben auf Quecksilber untersucht. Die klassische Analysenme-

| Untersuchte Standards    | Zertifikat [ $\mu\text{g Hg/kg}$ ] | DMA-80 [ $\mu\text{g Hg/kg}$ ] |
|--------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| NIST 2711 Soil           | 6250 $\pm$ 190                     | 6240 $\pm$ 70                  |
| IAEA-086 Human Hair      | 534...612                          | 574 $\pm$ 12                   |
| BCR-422 Cod Muscle       | 543...575                          | 558 $\pm$ 8                    |
| GSD-10 Stream Sediment   | 280 $\pm$ 40                       | 270 $\pm$ 15                   |
| BCR-61 Aquatic Plant     | 210...250                          | 221 $\pm$ 3                    |
| NIST 1633b Fly Ash       | 141 $\pm$ 19                       | 149 $\pm$ 2                    |
| NIST 1630a Coal          | 93,8 $\pm$ 3,7                     | 93,4 $\pm$ 2,4                 |
| BCR-150 Skim Milk Powder | 7,7...11,1                         | 9,2 $\pm$ 0,2                  |
| NIST 1568a Rice Flour    | 5,8 $\pm$ 0,5                      | 5,9 $\pm$ 0,2                  |
| Probe aus Ringversuchen  | Sollwert [ $\mu\text{g Hg/l}$ ]    | DMA-80 [ $\mu\text{g Hg/l}$ ]  |
| G-EQUAS 41 Hg in Blut    | 2,60 $\pm$ 0,86                    | 2,76 $\pm$ 0,05                |
| G-EQUAS 41 Hg in Ham     | 1,04 $\pm$ 0,44                    | 0,94 $\pm$ 0,01                |

\*) Applikationslabor MLS GmbH ,  
Auenweg 37, 88299 Leutkirch,  
E-Mail: info@mls-mikrowellen.de.

thode ist die Kaltdampftechnik. Seit 1968 wird die von *Hatch* und *Ott* [2] entwickelte empfindliche Methode eingesetzt und im Laufe der Zeit immer weiter verbessert. Das Quecksilber wird mit Zinn(II)-chlorid oder Natriumborhydrid atomar freigesetzt und in einer Absorptionsküvette oder per Atomfluoreszenz gemessen.

Zunehmend finden besonders nachweisstarke Anreicherungsverfahren Anwendung. Dabei werden Interferenzen durch unspezifische Absorptionen in der Gasphase beseitigt. Dies ist bei der Atomabsorption und ganz besonders bei der Atomfluoreszenz von großer Bedeutung. Im Jahre 1973 wurden erste Versuche zur Verbrennung von Proben im Sauerstoffstrom mit Anreicherung an Goldträgern veröffentlicht [3]. Im Jahr 1977 wurde das Verfahren durch *Werner Lautenschläger* perfektioniert und für Hg-Spurenbestimmungen in pharmazeutischen Produkten erfolgreich eingesetzt [4]. Nach intensiver Weiterentwicklung gelangte auch das Direktverfahren zur Serienreife und ist nun seit über 10 Jahren etabliert. Die Methode kommt ohne Aufschluss bzw. Verdünnung der verschiedenen Proben aus und ist somit extrem nachweisstark.

Der weltweite Durchbruch des Direktverfahrens kam nach Einführung der EPA-Norm 7473 („Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry“) und der ASTM-Methode D-6722-01 („Standard test method for total mercury in coal and coal combustion residues by direct combustion analysis“). Gegenüber der Kaltdampftechnik ist die Direktmethode mittels Verbrennung störungsfrei, da keine chemischen Interferenzen mehr auftreten.

### Probenvorbereitung für die Kaltdampftechnik

Die Kaltdampftechnik bietet sich ganz besonders dann an, wenn bereits eine messbereite Probe vorhanden ist. Dies ist dann der Fall, wenn Hg in gelöster Ionenform vorliegt, was in der Regel nach einem optimalen Aufschluss quantitativ der Fall ist.



**Bild 1: DMA-80 L Kaltdampftechnik-AAS oder AFS für bis zu 89 Proben.**

Ein vergleichbar einfaches Verfahren macht sich die DIN EN 13506 [5] zunutze. Hier wird eine salzsaure Probe mit Bromid/Bromat versetzt. Dabei entstehendes Bromchlorid löst Hg von vorhandenen Partikeln ab. Das Verfahren beschränkt sich aber auf Trink-, Regen- und wenig belastetes Oberflächenwasser. Hilfreich ist dabei auch, dass Hg-Spuren nicht mehr in kurzer Zeit an der Oberfläche von Probenbehältern adsorbiert werden. Bereits geringe Konzentrationen von Bromid/Bromat verbessern deshalb auch die Haltbarkeit von Hg-Standards erheblich.

Bereits bei Abwasserproben hingegen reicht diese Probenvorbereitung nicht mehr aus, da Quecksilber unter anderem häufig als Sulfid gebunden vorliegt. Auch andere Proben müssen beispielsweise mit Salpetersäure aufgeschlossen werden. Hierfür ist ein schneller Mikrowellenaufschluss optimal. Die Aufschlussysteme von MLS bieten dabei flexible Lösungen. Hochleistungsdruckbehälter aus TFM oder Probenbehälter aus Quarz garantieren geringste Verschleppungsgefahr und hervorragende Aufschlussqualitäten.

### Analyse per Kaltdampftechnik

Mit dem Kaltdampfsystem DMA-80 L werden die aufgeschlossenen Proben schnell

und zuverlässig vermessen. Das automatisierte Analysengerät arbeitet gleichzeitig mit zwei Atomabsorptionsspektrometern (AAS) für verschiedene Konzentrationsbereiche (Bild 1). Weiter kann das System mit einem Atomfluoreszenzspektrometer (AFS) ausgerüstet werden. Bei allen Verfahren wird in der Regel die hochsensitive Anreicherung eingesetzt. Die gleichzeitige Kombination beider Techniken in einem Gerät ist ebenfalls möglich.

Die Wahl des Analysenverfahrens richtet sich dabei meist nach der relevanten Norm, denn beide Ausstattungen des DMA-80 L erzielen außergewöhnlich tiefe Nachweisgrenzen. Trotzdem bietet erwartungsgemäß die AFS je nach Konfiguration und Ausstattung eine um den Faktor 10...50 höhere Empfindlichkeit.

Das aus Edelstahl gefertigte DMA-80 L ist einfach aufgebaut. Von besonderem Nutzen für den Anwender ist die genaue Dosierpumpe. Diese kann bis über 20 ml und bei Bedarf selbst noch Probenvolumina unter 50 µl exakt dosieren. Die Förderung kleiner Mengen der Aufschlusslösung wirkt vergleichbar zu einer Verdünnung. Diese Arbeitsweise entlastet somit den Anwender bzw. ersetzt eine Verdünnungsstation. Die intelligente Software führt bei Bedarf automatische Reinigungszyklen durch



**Bild 2: DMA-80 für die vollautomatische Hg-Direktmethode für verschiedenste Proben.**

und fügt selbständig Wiederholungen mit angepasstem Volumen bei Messwertüberschreitung ein. Verdünnungen bzw. das Messen kleiner Volumina sind bei der Kaldampftechnik insbesondere dann notwendig, wenn die Freisetzung durch Komponenten der Aufschlusslösung gestört ist. Dies kann z.B. durch eine stark erhöhte Salzfracht oder durch verbleibende organische Bestandteile nach einem unzureichenden Aufschluss der Fall sein. Der Anwender erkennt solche Störungen anhand der automatischen Signalauswertung und durch Messung verschiedener Volumina.

Durch die besonders hohe Nachweisstärke ist für Wasserproben die AFS-Technik vorteilhaft. Doppelamalgamierung und der Einsatz eines trockenen Gasstroms beim Ausheizen vermeiden zuverlässig Signalunterdrückungen. Je nach Ausstattung arbeiten die Geräte mit mehreren Messzellen, wodurch der dynamische Messbereich über 5...6 Dekaden abdeckt. Insgesamt ergibt sich durch diese Lösung ein sehr großer linearer Arbeitsbereich.

**Direkte Hg-Analytik**

Die seit einigen Jahren immer weiter verbreitete Direktmethode kommt ohne den nasschemischen Aufschluss aus. Mit diesem zeitsparenden Verfahren werden Proben ganz ohne Verdünnung analysiert. Neben den Problemen durch Einschleppungen oder Verlusten, die beim Aufschluss entstehen können, entfallen auch die typischen Fehlerquellen der Kaldampftechnik bei der Freisetzung des Analyten. Die Messung ist somit insgesamt wesentlich einfacher und zuverlässiger als die Messung per Kaldampftechnik nach einem Aufschluss (siehe Tabelle). Entgegen der häufig genannten Bezeichnung „Feststoffgerät“ können Proben aus allen Aggregatzuständen untersucht werden. Üblicherweise genügt es, die Geräte

mit flüssigen Standards zu kalibrieren. Dies ist jedoch nicht täglich notwendig, sondern wird häufig in halbjährlichen Abständen durchgeführt. Auch das DMA-80 deckt mit mehreren Messzellen einen extrem großen Messbereich ab.

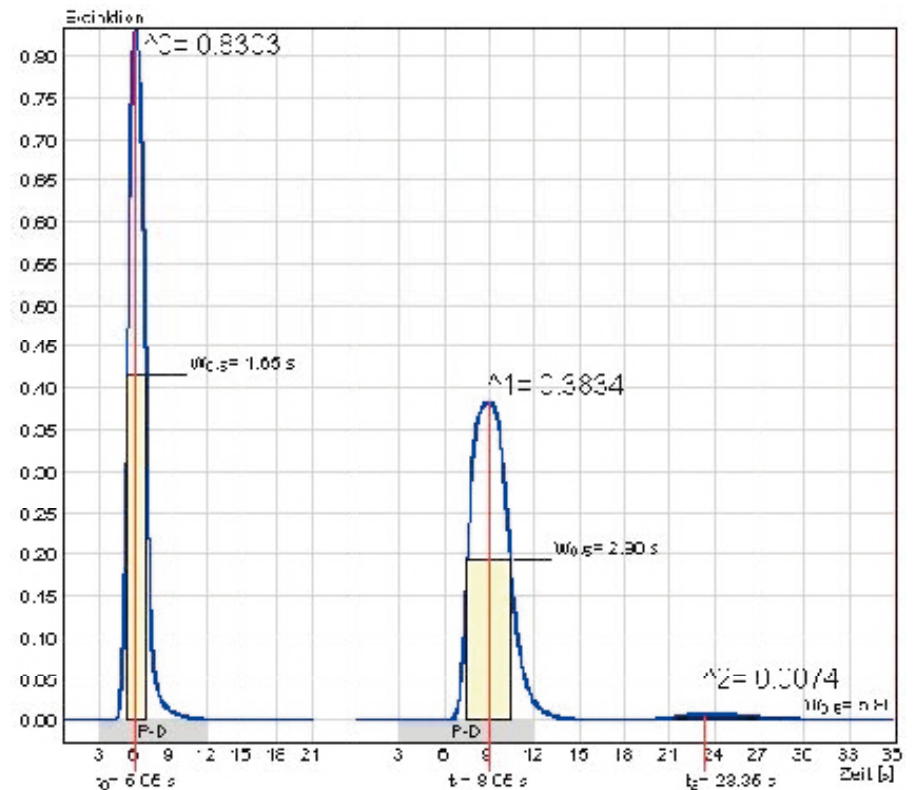
Es kann bei der Direktmethode nicht von typischen Proben gesprochen werden, da das Verfahren von Brennstoffen über Metalle, medizinische Proben, Böden und Schlämme bis hin zu Lösemitteln, Aufschlusslösungen und vieles mehr direkt einsetzbar ist. Stets profitiert der Anwender vom geringen Arbeitsaufwand und der niedrigen Nachweisgrenze (Bild 2).

Die Proben werden in geeigneten Schiffchen eingewogen und verbrannt. Bei Tem-

peraturen bis über 800 °C werden alle Hg-Verbindungen zerstört und Quecksilber flüchtig. Die bei der Verbrennung entstehenden Pyrolysegase werden im Katalysator beseitigt, Quecksilberverbindungen zum elementaren Hg umgewandelt und auf einer Amalgamfalle angereichert. Sind alle umgesetzten Verbrennungsprodukte aus den beheizten Messzellen ausgetrieben, so wird das angereicherte Hg ausgeheizt und im integrierten AAS gemessen. Dieser automatisierte Prozess, inklusive Aufschluss durch Veraschung, dauert bei den meisten Proben ca. 4...5 min.

Die praktikablen Einwaagen variieren je nach Reaktivität und dem eingesetzten Programm. In der Regel werden 50...500 mg Probe eingewogen. Öle oder andere Brennstoffe z.B. reagieren heftig im Sauerstoffstrom. Um trotzdem eine quantitative Verbrennung zu gewährleisten, wird hier die Einwaage reduziert oder die Verbrennung verlangsamt. Gleiches gilt aber auch für die Kaldampftechnik, denn auch hier reagieren bei der Probenvorbereitung mit HNO<sub>3</sub> die Proben heftig und können nicht mit beliebig hoher Einwaage gelöst werden. Selbst bei 50 mg werden beim Direktverfahren Nachweisgrenzen von unter 0,5 µg/kg erreicht. Mit einem Volumen von 500 µl Trinkwasser kann seitens der Nachweisstärke die Kontrolle des Wassers problemlos durchgeführt werden.

Unproblematisch sind Proben wie Böden oder Schlämme, wo auch sehr große



**Bild 3: Interferenzfreie Hg-Bestimmung in Propangas per DMA-80 G im Direktverfahren.**

Einwaagen realisiert werden können. Die Probenhomogenität fällt somit nicht ins Gewicht und der große Arbeitsbereich des DMA-80 mit seinen bis zu drei Messzellen erlaubt auch die Auswertung, sollte einmal etwas mehr Quecksilber vorhanden sein.

Müssen dennoch Analysen mit Hilfe der Kaldampftechnik durchgeführt werden, so steht für das DMA-80 der preisgünstige Hg-MH6 als Zusatzgerät zur Verfügung. Dieses kann einfach an das DMA-80 gekoppelt werden und wird direkt angesteuert. Mit dieser Option werden Normen zur Kaldampftechnik erfüllt. Für wässrige Proben sind dann Volumina von bis über 20 ml möglich.

### Direkte Hg-Analytik in Gasen und Brennstoffen

Für die Hg-Bestimmung in Gasen mit dem DMA-80 hat MLS zwei geschützte Verfahren entwickelt. Neben Prozessgasen oder Abluft können auch brennbare Gase zur Bestimmung eingesetzt werden (Bild 3). Hg wird wie gewohnt angereichert, zum gegebenen Zeitpunkt ausgeheizt und gemessen. Die Geräte können dabei bis hin zum Online-Analysator erweitert werden.

Technisch einfacher ist die indirekte Messung von Gasen, die ohne großen Aufwand realisierbar ist. Auf speziellen Kartuschen wird Quecksilber aus Gasströmen adsorbiert. Die Kartuschen können anschließend wie ein Schiffchen direkt vermessen werden. Diese preisgünstige Technik ist nicht nur elegant, sondern auch sehr einfach in der Handhabung.

### Auswahl des optimalen Verfahrens und Analysensystems

Die Kaldampftechnik ist dann besonders geeignet, wenn bereits ein guter Aufschluss der Probe zur Verfügung steht. Die AFS ist dabei gegenüber der AAS zu bevorzugen, wenn besonders geringe Nachweisgrenzen erzielt werden müssen.

Das interferenzfreie Direktverfahren hingegen bietet sich an, wenn schwierige Proben-Matrices vorliegen und wenn es auf große Präzision bei z.B. Feststoffproben ankommt. Weniger Arbeitsschritte bedeuten stets weniger Fehlerquellen. Falls neben Quecksilber keine weiteren Analyten erfasst werden und somit ein Aufschluss der Probe vermieden werden kann, ist die direkte Verbrennungsmethode konkurrenzlos und spart viel Arbeitszeit in der täglichen Routine. Die Direktmethode ist

nicht nur für feste Proben, sondern auch für Flüssigkeiten und Gase optimal geeignet. Alle unterschiedlichen Medien können dabei mit einer einzigen Kalibrierung analysiert werden.

MLS bietet nicht nur alle unterschiedlichen Messverfahren an, sondern auch eine breite Produktpalette. Die voll automatisierten Geräte der DMA-Reihe wurden nun ergänzt mit modular aufgebauten Geräten aus der mercurio-Serie. Teils können diese auch zur Freisetzung von Hydriden (As, Se, Sb, usw.) eingesetzt werden, was besonders bei geringem Probenaufkommen eine Geräteanschaffung rechtfertigt.

### Literatur

[1] G. Grübler, H. Quast, K. Fenk, „Ersatz der colorimetrischen Sulfid-Fällung“, GIT

Labor-Fachzeitschrift August 2011.

[2] W.R. Hatch und W.L. Ott, Anal. Chem. 40 (1968) 2065.

[3] W.A. Willford et al., J. Assoc. Office. Anal. Chem. 56 (1973) 1008.

[4] W. Lautenschläger und C. McKinney, „Dem Quecksilber auf der Spur“, Labor-Praxis Juni 2004.

[5] DIN EN 13506, April 2002. Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Quecksilber mittels Atomfluoreszenzspektrometrie.

### ◆ Kennziffer 137

#### Systeme zur Quecksilberbestimmung

MLS Leutkirch, Leutkirch,

Tel. 07561/9818-0,

Fax 9818-12,

[www.mls-mikrowellen.de](http://www.mls-mikrowellen.de)