

Lehrbereich Anorganische Chemie, Arbeitskreis für Analytische Chemie
der Technischen Universität München

**Entwicklung und Optimierung von
Fließinjektionsanalysensystemen zur
Ultraspurenbestimmung von Quecksilber und
Quecksilberspezies mittels Atomfluoreszenzspektrometrie**

Lena Harwardt

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. K. Köhler

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. M. Schuster
2. Univ.-Prof. Dr. A. Türler

Die Dissertation wurde am 05.12.2007 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 29.01.2008 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 2004 bis August 2007 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Schuster im Arbeitskreis Analytische Chemie des Lehrbereichs Anorganische Chemie der Technischen Universität München.

Besonderen Dank schulde ich **Herrn Prof. Dr. M. Schuster** für die interessante Aufgabenstellung, die fachliche Unterstützung, die optimalen Arbeitsbedingungen sowie für das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Danksagung

Fr. Dr. K. Leopold möchte ich besonders für Ihre stete und sofortige Hilfsbereitschaft, Unterstützung und Geduld danken.

Meinen Kollegen aus dem Arbeitskreis Frau M. Maier, Herrn M. Schulte-Bockholt und Frau A. Zierhut danke ich für die gute Zusammenarbeit und die herzliche Arbeitsatmosphäre.

Der Firma Analytik Jena AG danke ich für die Bereitstellung des Geräts. Insbesondere bei Herrn Dr. K.C. Friese, Herrn Dipl. Phys. T. Labatzke und Herrn Dr. G. Schlemmer (Analytik Jena AG) bedanke ich mich für die konstruktive und erfolgreiche Kooperation, die materielle Unterstützung sowie die immerwährende Hilfe in technischen und softwarebezogenen Problemen.

Für die Bereitstellung der Meerwasserproben danke ich Herrn Dr. S.R. Schmolke (Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie).

Frau B. Helmreich (Lehrstuhl für Siedelungswasserwirtschaft, TUM); Herrn R. Beiderbeck und A. Brandl (Lehrstuhl für Bauchemie, TUM) und F. Geistmann (Shimadzu) danke ich für die Durchführung der TOC-Analysen sowie Herrn C. Schröfl (Lehrstuhl für Bauchemie, TUM) für die Durchführung der GC-Analyse.

Herrn J. Höhn (Glasbläserei, Garching) gilt mein Dank für die Anfertigung vieler Spezialteile.

Allen nicht namentlich erwähnten Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts möchte ich für deren Hilfsbereitschaft, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat, danken.

Abschließend, aber nicht zuletzt gilt mein Dank meinen Eltern Artur und Maria Harwardt, meiner Schwester Irene und ihren Mann Alexej. Sie haben mir nicht nur mein Studium und meine Promotion ermöglicht, sondern auch jederzeit unterstützend mitgewirkt und „mitgelitten“. Meiner lieben Nichte Jennifer verdanke ich sehr schöne und ablenkende Spielstunden.



"Damit das Mögliche entsteht,
muss das Unmögliche immer
wieder versucht werden."

Herrmann Hesse

Meinen lieben Eltern gewidmet

Моим любимым родителям посвящается

Verwendete Abkürzungen

A	Achsenabschnitt der Kalibrierfunktion
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AFS	Atomfluoreszenzspektrometrie
AG	Aktiengesellschaft
B	Steigung der Kalibrierfunktion
BSH	Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie
bzw.	beziehungsweise
C	Konzentration
°C	Grad Celsius
Cm	Zentimeter
CNRC	<i>Conseil national de recherche Canada</i>
CV	<i>Cold Vapour</i>
DGM	<i>Dissolved Gaseous Mercury</i>
d.h.	das heißt
DIN	Deutsches Institut für Normierung
DMS	Dimethylsulfat
DOC	<i>Dissolved Organic Carbon</i>
EN	Europäische Norm
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
FI	Fließinjektion
FIA	Fließinjektionsanalyse
FIAS	Fließinjektionsanalysesystem
FID	Flammenionisations-Detektor
GC	Gaschromatographie
Gew.-%	Gewichtsprozent
GF-AAS	<i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>
GFS	Gas-Flüssig-Separator
GUS	Gemeinschaft unabhängiger Staaten
HEPA	<i>High Efficiency Particulate Air</i>
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
Hv	Energie elektromagnetischer Strahlung

I.D.	Innendurchmesser
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
ICP	<i>Inductive Coupled Plasma</i>
IDMS	<i>Isotope Dilution Mass Spectrometry</i>
ISO	Internationalen Standards Organisation
K	Komplexbildungskonstante
Kg	Kilogramm
konz.	konzentriert
KS	Kühlschleife
L	Liter
LD ₅₀	50 % der letalen Dosis
M	Meter
MAK	Maximalen Arbeitsplatz-Konzentration
MeI	Methyljodid
MFA	Modifizierter Fluoralkoxykunststoff
Min	Minute
MIP	<i>Microwave-Induced Plasma</i>
ml	Milliliter
μl	Mikroliter
Mm	Millimeter
μm	Mikrometer
MΩ	Megaohm
MS	Massenspektrometrie
mV	Milivolt
MW	Mittelwert
N	Anzahl der Messwerte
N	Gesamtanzahl aller Messungen im Kalibrierexperiment / Normalität
NAA	Neutronenaktivierungsanalyse
N _c	Anzahl der Mehrfachmessungen eines Kalibrierpunktes
N _K	Anzahl der Kalibrierstandards
N _L	Loschmidt'sche Zahl
Nm	Nanometer
N _p	Anzahl der Mehrfachmessungen der Probe

NRC	<i>National Recherche Council Canada</i>
NWG	Nachweisgrenze
O	Oxidationslösung
OES	optische Emissionsspektrometrie
OR	Oxidationsreaktor
P	statistische Sicherheit, Konfidenzniveau / Probe
Pa	Paskal
PARCOM	<i>Paris Commission for the Environmental Protection of the North East Atlantic</i>
PFA	Perfluoralkoxy
PS	Probenschlauch
PTFE	Polytetrafluoroethylen
R	Reduktionslösung
RS	Reduktionsschleife
S	Standardabweichung / Sekunde
SCF	<i>Sulphydryl Cotton Fiber</i>
s_{x0}	Verfahrensstandardabweichung
s_y	Reststandardabweichung
T	Schranke der t-Verteilung / Tonen
T	Trägerlösung
TOC	<i>Total Organic Carbon</i>
TUM	Technische Universität München
UPW	<i>Ultra Pure Water</i>
USA	<i>United States of America</i>
usw.	und so weiter
UV	Ultraviolett
V	Magnetventil
VB	Vertrauensbereich
Vol.-%	Volumenprozent
(v/v)	Volumenprozent
(w/v)	Gewichtsprozent
X	abhängige Variable
\bar{x}	Mittelwert der x_i
x_c	eingestellte Konzentration beim Aufstellen einer

	Wiederfindungsfunktion
x_f	gefundene Konzentration beim Aufstellen einer Wiederfindungsfunktion
x_i	Konzentrationswert der i-ten Messung des Kalibrierexperiments
Y	unabhängige Variable
\hat{y}	$a + bx$
y_i	Einzelmesswert der i-ten Messung des Kalibrierexperiments
\hat{y}_i	$a + bx_i$
\bar{y}_i	Mittelwerte der Messungen eines Standards im Kalibrierexperiment
\bar{y}_{N_p}	Mittelwert aus den Einzelmessungen der Probe
z.B.	zum Beispiel
ZNS	Zentrales Nervensystem

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
2	Allgemeine Angaben zu Quecksilber	4
2.1	Vorkommen und Produktion	4
2.2	Verwendung.....	7
2.3	Inkorporation und toxikologische Eigenschaften.....	9
2.4	Globaler Quecksilberkreislauf	11
2.5	Konzentrationen und Bioakkumulation von Quecksilber im aquatischen Ökosystem.....	16
3	Methoden zur Quecksilberbestimmung in wässrigen Proben.....	18
3.1	Probenvorbereitungsmethoden.....	18
3.1.1	Gesamtquecksilberbestimmung	18
3.1.2	Quecksilberspeziesbestimmung.....	19
3.1.3	Kaltdampftechnik.....	22
3.2	Detektionsmethoden.....	25
3.3	Atomfluoreszenzspektrometrie vs. Atomabsorptionsspektrometrie	26
3.4	Kopplung der Kaltdampftechnik mit der Atomfluoreszenzspektrometrie	29
4	Qualitätssicherung eines neu entwickelten Analyseverfahrens ..	31

5 Analytisches Arbeiten mit Quecksilber im Ultraspurenbereich ...34

5.1	Einfluss der Umgebungsluft	34
5.2	Reinigung der Reagenzien	36
5.2.1	Reinigung von Salzsäure	36
5.2.2	Reinigung der Reduktionsmittel	38
5.2.3	Thermische Reinigung	41
5.3	Reinigung der verwendeten Gefäße	42
5.4	Probennahme und -vorbereitung	44
5.5	Stabilität der Kalibrierlösungen	46

6 Entwicklung und Optimierung von Online-Verfahren zur Gesamtquecksilberbestimmung im Ultraspurenbereich48

6.1	Entwicklung und Optimierung eines Online-Oxidations-Verfahrens zur Gesamtquecksilberbestimmung.....	48
6.1.1	Untersuchungen zur Optimierung des Messsystems	49
6.1.1.1	<i>Optimierung des Oxidationsschrittes im FIA-System</i>	<i>50</i>
6.1.1.2	<i>Optimierung des Reduktionsschrittes im FIA-System</i>	<i>54</i>
6.1.1.3	<i>Untersuchungen zur Analytverschleppung im FIAS.....</i>	<i>56</i>
6.1.1.4	<i>Einfluss von Matrixbestandteilen.....</i>	<i>58</i>
6.1.1.5	<i>Prinzipieller Ablauf der Analyse und optimierte Messparameter..</i>	<i>63</i>
6.1.1.6	<i>Analytische Daten</i>	<i>68</i>
6.1.2	Validierung der entwickelten FIAS-CV-AFS-Methode	69
6.1.3	Bestimmung des Gesamtquecksilbergehalts in Realproben	70
6.1.4	Zusammenfassung.....	71

6.2	Entwicklung und Optimierung eines Online-Reduktions-Verfahrens zur Gesamtquecksilberbestimmung.....	73
6.2.1	Verhalten verschiedener Quecksilberspezies bei der Reaktion mit Natriumborhydrid.....	74
6.2.2	Untersuchungen zur Optimierung des Messsystems	77
6.2.2.1	<i>Optimierung der Reduktion</i>	77
6.2.2.2	<i>Optimierung der Hg-Amalgamierung</i>	82
6.2.2.3	<i>Untersuchungen zur Analytverschleppung im FIAS</i>	85
6.2.2.4	<i>Einfluss von Matrixbestandteilen</i>	86
6.2.2.5	<i>Prinzipieller Ablauf der Analyse und optimierte Messparameter</i> ..	90
6.2.2.6	<i>Analytische Daten</i>	92
6.2.3	Validierung der Methode	93
6.2.4	Zusammenfassung.....	94
6.3	Vergleich der beiden neu entwickelten Online-Verfahren zur Gesamtquecksilberbestimmung im Ultraspurenbereich.....	96
7	Entwicklung und Optimierung einer Methode zur Quecksilberspeziesbestimmung	97
7.1	Selektive Reduktion	99
7.2	Quantitative Anreicherung an einer Gold/Platin-Oberfläche	101
7.3	Selektive Anreicherung an einer Gold/Platin-Oberfläche.....	104
7.4	Einbau der selektiven Reduktion und Anreicherung im FIAS.....	105
7.5	Bestimmung des Methylquecksilbers in einer Realprobe.....	105
7.6	Bestimmung des anorganischen Quecksilbers	106
7.7	Zusammenfassung und Ausblick	110

8 Zusammenfassung	112
9 Anhang.....	115
9.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen	115
9.2 Herstellung der Aktivkohle/Schwefel-Säule	115
9.3 Quecksilberstandardlösungen	115
9.4 Reagenzien und Stammlösungen.....	116
9.5 Realproben	117
9.6 Methoden zur Hg-Bestimmung	119
9.7 Statistische Grundlagen.....	120
9.7.1 Bewertung analytischer Ergebnisse	120
9.7.2 Bewertung statistischer Fehler	121
9.7.3 Ermittlung der Verfahrenskenndaten aus einer Kalibrierfunktion	122
9.7.4 Erkennen systematischer Fehler.....	127
9.8 Geräte und Materialien	128
9.8.1 Quecksilberbestimmung.....	128
9.8.2 Sonstige Geräte	129
9.9 Chemikalien	129
10 Literatur	142

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Quecksilber ist ein in der Umwelt ungewöhnlich mobiles Element. Die durch natürliche Prozesse freigesetzten Mengen führen daher zu einer ubiquitären Verteilung, wobei jedoch nur selten bedenkliche Konzentrationen erreicht werden. Durch anthropogene Freisetzungen können allerdings lokal erhöhte Werte auftreten, die aufgrund zahlreicher meist Toxizitätserhöhender mikrobieller Umwandlungsprozesse eine erhöhte Aufmerksamkeit erfordern. Ein besonders dramatischer Vergiftungsfall, der die besondere Gefährlichkeit von Quecksilberverbindungen der Weltöffentlichkeit bekannt machte, trat in Japan auf. Durch den Verzehr in der Minamata-Bucht in Japan gefangener Fische, die extrem hohe Konzentrationen an Methylquecksilber enthielten, erkrankten im Jahre 1953 121 Minamata-Bewohner an Lähmungen, Seh- und Hörstörungen. Bei etwa einem Drittel der Patienten verlief diese Erkrankung, die später als Minamata-Krankheit bezeichnet wurde, tödlich. Umfangreiche Maßnahmen zur Bekämpfung der Quecksilberemissionen wurden aber erst in den 70-er und 80-er Jahren auf internationaler, nationaler und europäischer Ebene eingeleitet [1-5].

Als besonders wichtig stellte sich dabei die Überwachung der Quecksilberkonzentration in natürlichen Gewässern heraus, da Quecksilber insbesondere in der Nahrungskette des aquatischen Systems angereichert wird. Durch Bioakkumulation kann die Hg-Konzentration in Raubfischen um den Faktor 10^6 höher sein als im umgebenden Wasser [6,7].

Der Quecksilbergehalt in unbelasteten natürlichen Oberflächengewässern liegt im Bereich von 0,1 bis 2,5 ng Hg l⁻¹ in Meerwasser und weniger als 5 ng Hg l⁻¹ in Süßwasser [8-12]. In huminstoff- bzw. partikelreichen Seen und Flüssen können Werte von bis zu 20 ng Hg l⁻¹ erreicht werden [13]. Hg-Konzentrationen im Bereich von einigen µg Hg l⁻¹ treten in anthropogen belasteten Gewässern auf.

Seitdem die Wichtigkeit des regelmäßigen Hg-Monitorings erkannt wurde, sind zahlreiche Verfahren für die Hg-Bestimmung in aquatischen Proben entwickelt worden. Für die Hg-Detektion haben sich vor allem atomspektrometrische Methoden durchgesetzt. Dazu zählen beispielsweise Optische Emission- bzw. Massenspektrometrie meist in Verbindung mit einem induktiv gekoppeltem Plasma als

Anregungsquelle [14-16] und Atomabsorptions- bzw. Atomfluoreszenzspektrometrie (AAS, AFS), die zur Erzeugung des atomaren Quecksilbers mit einem Grafitofen ausgestattet [17] sind bzw. mit Kaltdampftechnik (*engl. Cold Vapour, CV*) [18-20] gekoppelt sind.

Die Kombination CV-AAS bzw. AFS und Anreicherung durch Amalgamierung des Quecksilbers an einer Goldoberfläche wird aufgrund der sehr niedrigen Nachweisgrenzen im pg Hg l^{-1} -Bereich am häufigsten zur Untersuchung von Wasserproben eingesetzt. Die Kaltdampftechnik setzt jedoch die quantitative Umsetzung aller nativ vorkommenden Hg-Spezies zu reduzierbarem Hg^{2+} voraus. Dies wird meist durch vorherige Oxidation mit starken Oxidationsmitteln erreicht. Die normierten Verfahren EPA 1361 bzw. EN 13506 schreiben dazu die Verwendung des Interhalogenids Bromchlorid vor [18,19]. Die Oxidation kann dabei in Batch- bzw. Online-Verfahren erfolgen. Das Batch-Verfahren ist jedoch mit höherem Zeitaufwand und mit einem erhöhten Risiko systematischer Fehler verbunden. Die bisherigen Online-Verfahren vermeiden diese Nachteile, verfügen jedoch oft nicht über ausreichende Sensitivität und werden zusätzlich durch den hohen DOC-Gehalt mancher Proben eingeschränkt, so dass eine richtige Hg-Analyse in Süßgewässern häufig nicht möglich ist [21,22].

Ziel dieser Arbeit war daher die Entwicklung eines solchen Online-Oxidations-Fließinjektionsanalytensystems (FIAS), basierend auf den normierten Vorschriften, das ein Hg-Monitoring in unbelasteten aquatischen Proben mit dem für Süßgewässer charakteristischen Gehalt an gelösten organischen Verbindungen ermöglicht. Auch in Anwesenheit anderer natürlich vorkommender Komplexbildner wie Chloridionen und Iodidionen, die vor allem in marinen Proben auftreten, soll die Methode zu richtigen Messergebnissen führen. Darüber hinaus soll das Verfahren mittels Wiederfindungsversuchen und Messung zertifizierter Realproben validiert werden.

Des Weiteren soll in dieser Arbeit dieses FIAS weiterentwickelt werden, so dass die primäre Oxidation der Quecksilberspezies nicht benötigt wird, was das System vereinfacht und den Reagenzienverbrauch minimiert. Dazu bietet sich z.B. der Einsatz starker Reduktionsmittel wie Natriumborhydrid an, die direkt Quecksilber bzw. Quecksilberdampf erzeugen können. Auch hier soll die Methode auf etwaige

Interferenzen durch Matrixbestandteile überprüft werden. Zusätzlich soll die Richtigkeit des Analyseverfahrens bei der Messung von Realproben getestet werden.

Zur Beurteilung der Belastung natürlicher Gewässer ist neben der Bestimmung des Gesamtquecksilbergehalts auch die Aufklärung der Speziesverteilung interessant. Dazu wurden in den letzten Jahren einige Techniken zur Trennung und Detektion von Quecksilberspezies entwickelt, wobei hauptsächlich chromatographische Trennverfahren meist in Kombination mit Massenspektrometrie angewandt wurden. Diese sind jedoch, bedingt durch eine zeitaufwendige Probenvorbereitung und meist umfangreiche Geräteausstattung, für das Vor-Ort-Monitoring nicht einsetzbar. Daher soll in dieser Arbeit ein FIA-Verfahren entwickelt werden, das ein einfaches Trennen von anorganischen und organischen Hg-Spezies ermöglicht.

Bei allen Arbeiten mit Quecksilber im Ultraspurenbereich ist nicht nur die Optimierung der Messsysteme für die benötigte Nachweisgrenze wichtig, auch die Reduktion von Blindwertwerten durch Chemikalien und Gefäßmaterialien ist von entscheidender Bedeutung. Aufgrund dessen wurden in dieser Arbeit eine Reihe spezieller Reinigungsmethoden erarbeitet, die der jeweiligen Methodenentwicklung vorausgehen.

2 Allgemeine Angaben zu Quecksilber

2.1 Vorkommen und Produktion

Quecksilber ist ein relativ seltenes Element. Sein Gehalt in der obersten, 16 km dicken Erdkruste beträgt ca. 0,05 mg/kg. Gediegen kommt es in geringem Umfang als Gesteinsinklusion vor. Weitaus häufiger sind seine natürlichen Verbindungen, von denen an erster Stelle Quecksilbersulfid (Zinnober) zu nennen ist, welches in Landschaften gefunden wird, in denen vormals Vulkane tätig waren. Die wichtigsten Lagerstätten befinden sich in Europa und zwar in den spanischen Almaden, die zwischen 3,5 und 15 Gew.-% Quecksilber enthalten und schon zu Zeiten der Römer abgebaut wurden. Weitere Vorkommen, üblicherweise mit einem Gehalt von weniger als 1 Gew.-%, liegen im slowenischen Idrija und in der Türkei. Außerdem gibt es abbauwürdige Vorkommen in China, der GUS (Gemeinschaft unabhängiger Staaten) und den Vereinigten Staaten. Andere Quecksilber-Mineralien, die allerdings keine wirtschaftliche Bedeutung haben, sind Coloradoit, Kalomel und Levingstonit [2].

Förderung und Verwendung des Quecksilbers nahmen schon in der Antike ihren Anfang. Zu den ersten Beschreibungen der Hg-Gewinnung aus Zinnober gehört das im Jahre 315 v. Chr. verfasste Schriftwerk von Theophrastos von Eresos. Die in diesen Zeiten noch sehr kleine Produktionsrate des Quecksilbers nahm nach der Entdeckung Amerikas durch Christoph Kolumbus während des Silber- und Goldrausches beachtlich zu. Mit dem Anfang der Industrialisierung weitete sich das Anwendungsspektrum des Quecksilbers. Gleichzeitig stieg die Produktion und erreichte in den 70-er Jahren des letzten Jahrhunderts mit 90,0 - 91,5 kt Hg pro Jahr seinen Höhepunkt. Der größte Anteil des verarbeiteten Quecksilbers wurde in der Chloralkali-Elektrolyse nach dem Amalgamverfahren eingesetzt. Die dramatischen Vergiftungen wie in Minamata veranlassten zum Umdenken im Quecksilberumweltmanagement. So wurde ab 1980 der Großteil des Quecksilbers durch Recycling wieder gewonnen und die Produktion des primären Quecksilbers sank auf 5,7 – 6,6 kt Hg pro Jahr. Des Weiteren ging die primäre Hg-Produktion, aufgrund des am 14 Juni 1990 verfassten PARCOM-Beschlusses, der als eines der wichtigsten Ziele die vollständige Umwandlung der Chlor-Alkali-Technik in Hg-freie Technologie verfolgte [23], auf ca. 2,0 kt Hg pro Jahr zurück. Abbildung 2 zeigt die weltweite und

im Vergleich dazu die europäische primäre Quecksilberproduktion in Korrelation mit den wichtigsten historischen Ereignissen [24].

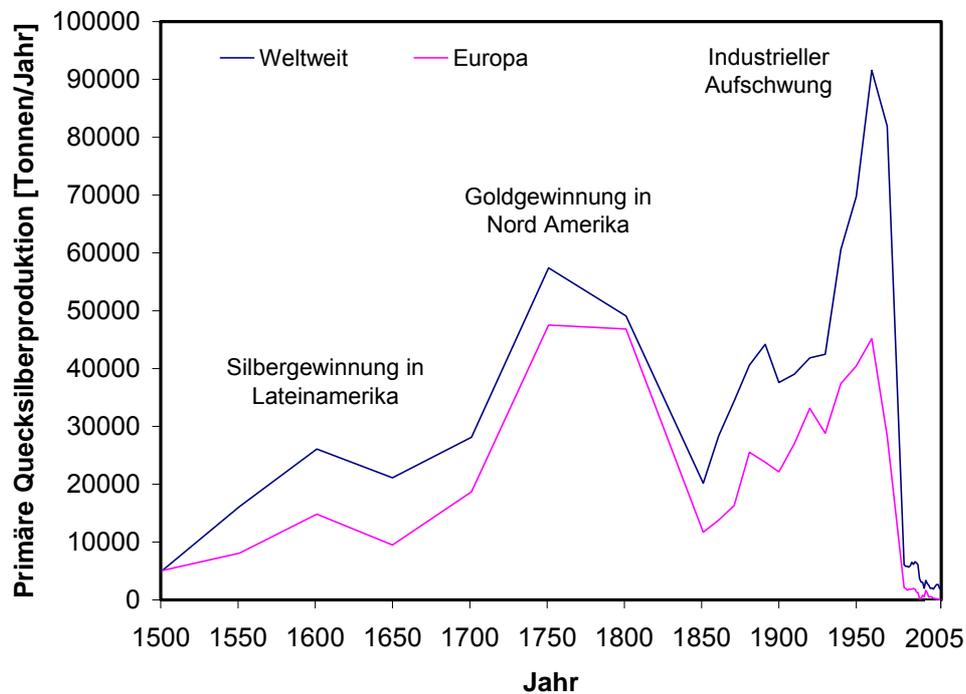


Abbildung 1 Welt- bzw. europaweite primäre Quecksilberproduktion [24]

Derzeit produziertes primäres Quecksilber macht etwa 60% des gesamten verwendeten Hg aus; 40% stammen aus der Wiedergewinnung (sekundär). Abbildung 2 gibt die primäre und die sekundäre Quecksilberproduktion in den Jahren 1995 – 2005 wieder.

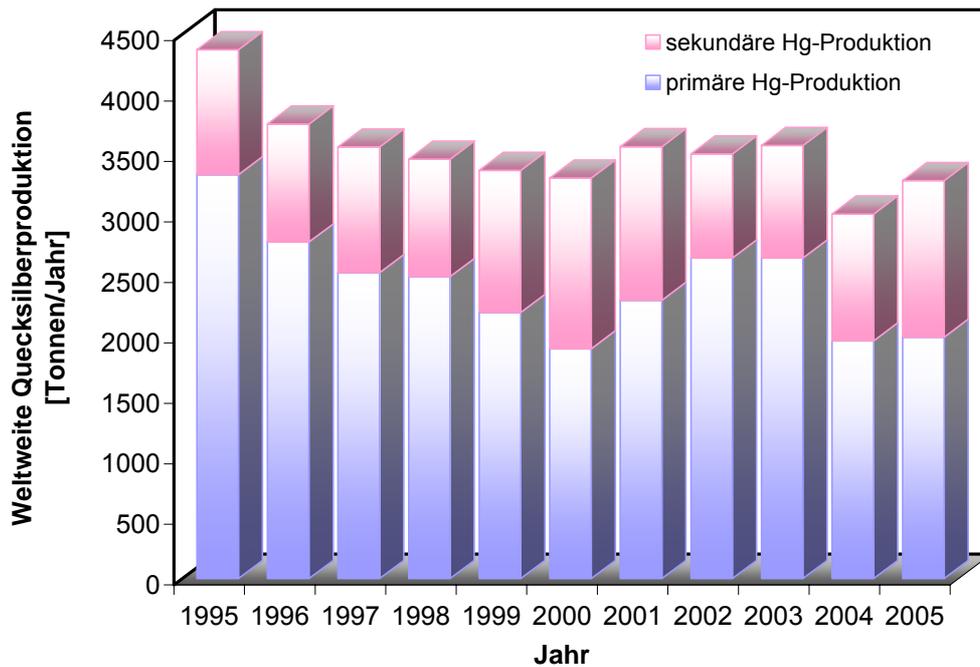


Abbildung 2 Weltweite primäre und sekundäre Quecksilberproduktion [24,25]

In den letzten Jahrzehnten wurde in Europa der Hauptanteil des produzierten Quecksilbers durch Recycling von Abfällen der Chlor-Alkali-Industrie z.B. aus stillgelegten Hg-Zellen gedeckt, der Teil des aus Erzen gewonnenen Quecksilbers nahm dagegen jährlich ab. So wurden 2005 in Europa 79 Tonnen Quecksilber aus Minen gefördert, 476 Tonnen aus der Chlor-Alkali-Industrie gewonnen und 69 Tonnen bei der Wiederverwertung anderer Abfälle erzeugt.

2.2 Verwendung

Metallisches Quecksilber wurde bereits 500 v. Chr., möglicherweise auch früher, in der Mittelmeerregion zur Gewinnung von Metallen durch Amalgambildung eingesetzt. Mehr als tausend Jahre lang betrachteten Alchimisten das Metall als Schlüssel für die Umwandlung unedler Metalle in Gold und verwendeten Amalgame zum Vergolden und zur Herstellung von Gold- und Silberimitationen. Zinnober wurde schon in der Antike von Künstlern als roter Pigmentfarbstoff verwendet. Bereits 1527 beschrieb *Paracelsus* Salben mit fein verteiltem Quecksilber oder Quecksilberoxid als Heilmittel gegen Syphilis, was auf die bakteriziden und antiseptischen Eigenschaften von Quecksilber zurückzuführen ist [2,26].

Methyl- und Ethylquecksilberverbindungen wurden erstmalig 1860 in London synthetisiert [27]. Diethylquecksilber wurde bei der Syphilisbehandlung eingesetzt, was aber aufgrund der hohen Toxizität der Verbindung sehr schnell eingestellt wurde. Dessen ungeachtet wurden organische Quecksilberverbindungen seit Anfang des 20. Jahrhunderts für mehrere Jahrzehnte als fungizide Saatgutschutzmitteln verwendet. Daraufhin traten mehrere Vergiftungsfälle in Entwicklungsländern auf; zwei davon geschahen im landwirtschaftlichen Irak 1956 und 1960 infolge der Fehlanwendung von Ethylquecksilber-Toluol-Sulfonilamid [28]. In Deutschland und in den USA (*United States of America*) sind Spritzmittel auf Basis von Organoquecksilberverbindungen seit den 80-er Jahren verboten. In Australien, Belarus, Irland und wenigen anderen Ländern werden diese hochgiftigen Pestizide weiter in der Landwirtschaft angewendet [29]. Auch als Desinfektions- und Konservierungsmittel in Kosmetika und Pharmazeutika sowie als Biozid in der Farbenindustrie, als Holzschutzmittel und als Katalysatoren sind Quecksilberverbindungen verboten bzw. stark limitiert [30].

In Europa gehört die Chloralkali-Elektrolyse nach dem Amalgamverfahren nach wie vor zu den größten Anwendungsgebieten für Quecksilber. Diese soll laut PARACOM-Bericht jedoch bis 2011 vollständig durch quecksilberfreie Verfahren ersetzt werden [23]. Der zweitgrößte Konsument ist die Dentalmedizin (Abbildung 3), wo Quecksilberlegierungen als Plombenamalgam eingesetzt werden. Andere Amalgame finden in der präparativen und analytischen Chemie Anwendung [2,31].

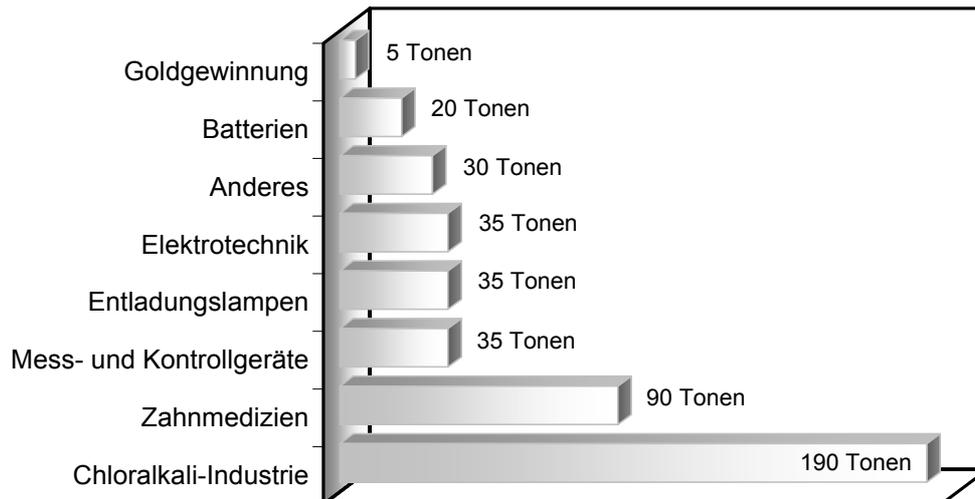


Abbildung 3 Quecksilberverwendung in Europa, 2005 [25]

Außerdem wird Quecksilber in metallischer Form vor allem für Batterien und andere elektrische und elektronische Bauteile sowie für Entladungslampen verwendet. Die Verwendung als Füllmaterial für Thermometer, Barometer oder Blutdruckmesser ist heute aufgrund der Giftigkeit des Quecksilbers nur noch im wissenschaftlichen Bereich üblich, wenn sehr genaue und standardisierte Messungen vorgenommen werden sollen. Die Goldgewinnung mittels Amalgamverfahren in Französisch-Guayana, das formal zu Europa gehört, ist seit 1. Januar 2006 verboten [25].

2.3 Inkorporation und toxikologische Eigenschaften

Plinius der Jüngste war der erste, der in der römischen Literatur auf das Unwohlsein von Sklaven hinwies, die in Quecksilberminen arbeiteten. Heute gehört Quecksilber zusammen mit Blei und Cadmium zu den meistdiskutierten Umweltgiften aus der Gruppe der Schwermetalle [3,32].

Verglichen mit der Einnahme über Nahrungsmittel, ist die Aufnahme von Quecksilber über Luft und Trinkwasser verhältnismäßig unbedeutend. In städtischen Gebieten werden pro Tag bis zu 0,2 µg über die Atemluft, hauptsächlich als Hg-Dampf, aufgenommen. Die täglich über Trinkwasser zugeführten Hg-Mengen liegen im Bereich bis 0,05 µg. Über Nahrungsmittel werden durchschnittlich täglich ca. 2-3 µg Hg, hauptsächlich als Methyl-Quecksilber, aufgenommen [30]. Insbesondere durch den Verzehr von Fisch oder Fischprodukten können bedeutend höhere Mengen zugeführt werden [33]. Die in den 50-er und 60-er Jahren in der Minamatabucht in Japan verzehrten Fische führten zu Hg-Aufnahmen, die um Zehnerpotenzen höher waren als die in unbelasteten Gebieten. Dies verursachte Schädigungen des Nervensystems bei den Minamata-Bewohnern und schwere Schäden und Missbildungen bei Neugeborenen [4]. Laut offiziellen Zahlen soll es 2955 Opfern gegeben haben von denen 2009 verstarben (Stand 2006). Die inoffiziellen Zahlen sprechen dagegen von mehr als 17 000 Opfern [34,35]. Auch die quecksilberhaltigen Abwässer, die in den letzten Jahren bei der Goldgewinnung im Amazonasgebiet freigesetzt wurden, können über den Verzehr kontaminierter Fische gesundheitlich relevante Aufnahmemengen verursachen [36]. Ebenso sind auch die Amalgamfüllungen in den Zähnen in Verruf geraten. Aus Amalgamfüllungen werden messbare Mengen an Hg-Dampf in die Mundhöhle emittiert [37].

Quecksilber ist in jeder Form giftig, jedoch variiert seine Toxizität, die Verteilungscharakteristik, Akkumulation und Retentionszeit im Körper je nach Verbindung. Nach oraler Aufnahme zum Beispiel wird metallisches Quecksilber durch die Schleimhaut des Magen-Darm-Trakts kaum resorbiert, weshalb keine akuten Vergiftungserscheinungen auftreten. Quecksilbersalze hingegen werden bis zu 10% und Quecksilberorganyle zu über 90% resorbiert. Inhalativ aufgenommener Quecksilber(0)dampf wird jedoch zu ca. 80%, Quecksilberorganyle werden zu über 90% resorbiert [38].

Die toxische Wirkung von Hg und seinen Verbindungen beruht auf deren Affinität gegenüber freien Sulfhydrylgruppen in Proteinen. Dadurch können Enzyme blockiert werden, Veränderungen der Zellmembranen und somit des Zellaustausches hervorgerufen werden. Ferner sinkt auch die Ribonukleinsäurekonzentration in der Zelle. Die klinischen Symptome einer Hg-Vergiftung sind äußerst vielfältig, da schwefelhaltige Enzyme ubiquitär im Körper vorkommen. Chelatbildner vermögen solche Enzymblockaden aufzuheben. Warum bestimmte Enzyme in den Nierentubuli gegenüber Quecksilber besonders empfindlich sind, ist nicht bekannt, ebenso wenig die besondere Anfälligkeit einiger Regionen des Zentralen Nervensystems (ZNS) [39].

Bei akuten Vergiftungen nach Inhalation von Hg-Dampf stellt sich etwas verzögert Übelkeit und starker Metallgeschmack ein, darauf folgen lokale Schleimhautentzündungen, Magen-Darmkoliken, Erbrechen, blutiger Durchfall und Nierenversagen. Die akute Vergiftung durch organisches Quecksilber ist durch Reizerscheinungen des ZNS gekennzeichnet: Unruhe, psychosomatische Erregung, Einschränkung aller sinnlichen Wahrnehmungsfähigkeiten. Chronische Vergiftungen mit anorganischem Hg äußern sich durch Entzündungen der Mundschleimhaut, erhöhten Speichelfluss, Überregbarkeit, Depression, Appetitlosigkeit, Konzentrations- und Gedächtnisschwäche. Die Symptome der chronischen Toxizität von organischen Hg-Verbindungen sind die gleichen wie nach akuter Vergiftung, wobei der Übergang zu schwereren Schäden fließend ist. Beim Menschen gibt es keine ausreichenden Hinweise auf kanzerogene Wirkung von Hg und Hg-Verbindungen. In der Liste der Maximalen Arbeitsplatz-Konzentration (MAK) sind deshalb Hg und Hg-Verbindungen nicht in der Gruppe der krebserzeugenden Arbeitsstoffe eingeordnet. Die internationale Agentur für Krebsforschung (*engl. International Agency for Research on Cancer, IARC*) stuft dagegen Methylquecksilber als möglicherweise kanzerogenen für den Menschen ein [40,41].

Ein wichtiger Ausscheidungsweg bei der Quecksilberdampfeinatmung ist die Ausatmung. Es wurde festgestellt, dass schon in der ersten Woche nach einer 14 bis 24 minütigen Inhalation von Quecksilberdampf ein Ausscheidungsgrad von 37% erreicht wird [42]. Weitere Wege der Ausscheidung von Quecksilberverbindungen sind Urin und Stuhl. In der ersten Woche werden 2% der gesamten Dosis im Stuhl und 0,25% im Urin ausgeschieden [42]. Die Eliminierung über den Schweiß kann ein bedeutender Weg für den Abbau des Quecksilbers im Blut sein. Untersuchungen

ergaben, dass nach 16 Stunden das Verhältnis zwischen der Quecksilberkonzentration im Schweiß und der im Urin 1 zu 4 ist [43]. Auch die Ausscheidung von Quecksilber durch Muttermilch bei Frauen setzt die Halbwertszeit von 72 auf 42 Tage herab [44]. Vor allem im Gehirn ist mit Halbwertszeiten von mehreren Jahren zu rechnen [38].

2.4 Globaler Quecksilberkreislauf

Die Flüchtigkeit des Elements und seiner Verbindungen bestimmt den globalen Kreislauf des Quecksilbers in der Natur und erklärt seine Allgegenwärtigkeit in niedrigen Konzentrationen. Abbildung 4 veranschaulicht den globalen Quecksilberkreislauf.

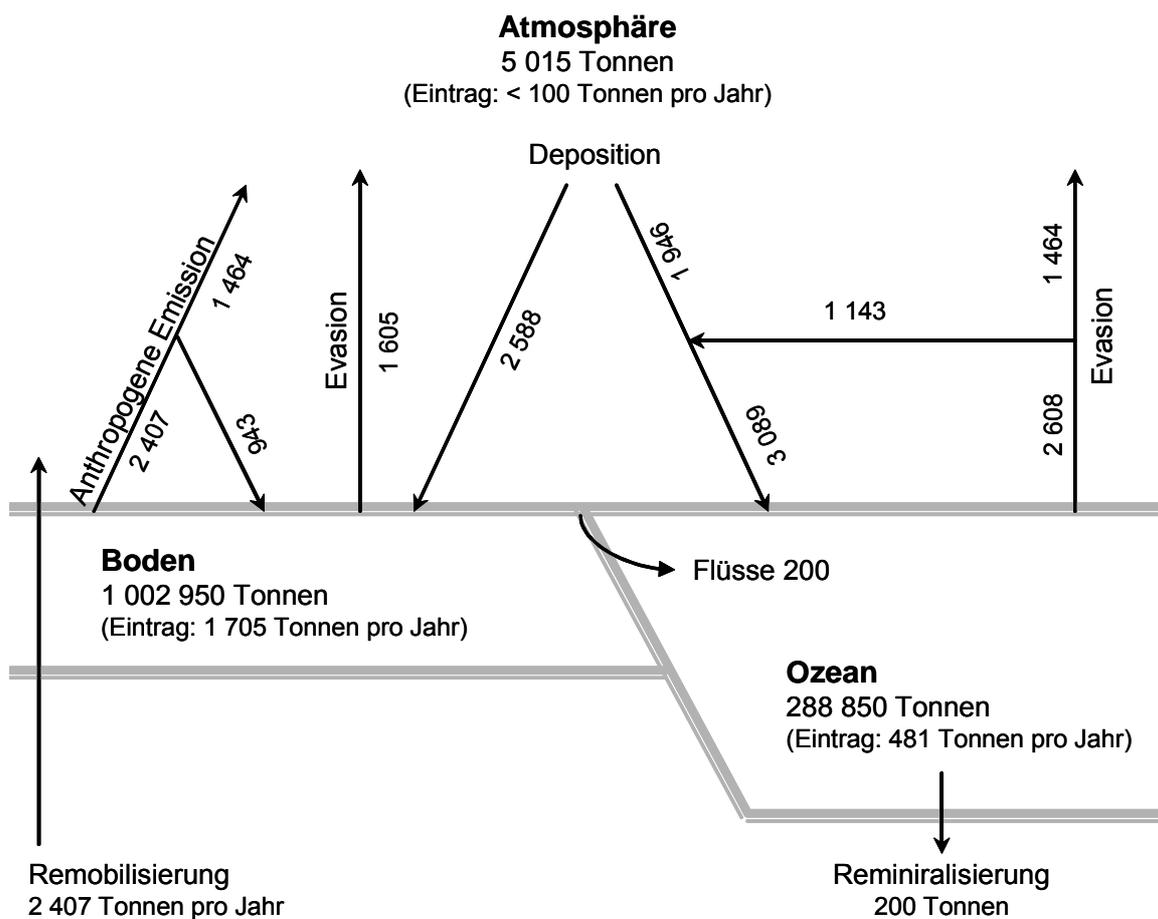


Abbildung 4 Globaler Quecksilberkreislauf (wenn nicht anders vorgemerkt, in Tonnen Hg pro Jahr) [45]

Durch Zersetzung von Mineralien in Gesteinen und im Boden sowie aufgrund von Wasser- und Winderosion gelangen ca. 1,6 kt Quecksilber pro Jahr in die Natur. Bei der Evasion aus der Ozean- und Meeresoberfläche werden ca. 2,6 kt Hg pro Jahr emittiert, wobei nahezu 45% wieder abgeschieden werden. Auch Vulkane gehören zu den natürlichen Emissionsquellen. In Jahren mit Vulkanausbrüchen steigt die Menge des freigesetzten Quecksilbers deutlich. So emittierte zum Beispiel der Kilauea auf Hawaii in den Jahren 1956 bis 1983 täglich etwa 800 kg Quecksilber [3].

Die Quecksilberemissionswerte anthropogener Quellen, wie die Verbrennung fossiler Brennstoffe, Bergbau, Schmelzprozesse und die Müllverbrennung liegen heute bei etwa 2500 Tonnen Hg pro Jahr. Die Verbrennung fossiler Brennstoffe deckt bis zu 90% des Weltprimärenergiebedarfs [46] und zählt mit 65% der gesamten anthropogenen Hg-Emission zu den größten Hg-Emittenten weltweit [47].

Der Quecksilbertransfer in der Natur zeichnet sich durch verschiedene Vorgänge wie Emission, Remobilisierung, Deposition und Sedimentation aus. Dabei geht der Übergang zwischen den einzelnen Kompartimenten häufig mit der Änderung der Bindungsform vorstatten. Durch diverse Metabolisierungsprozesse entstehen unterschiedliche Quecksilberspezies (Abbildung 5).

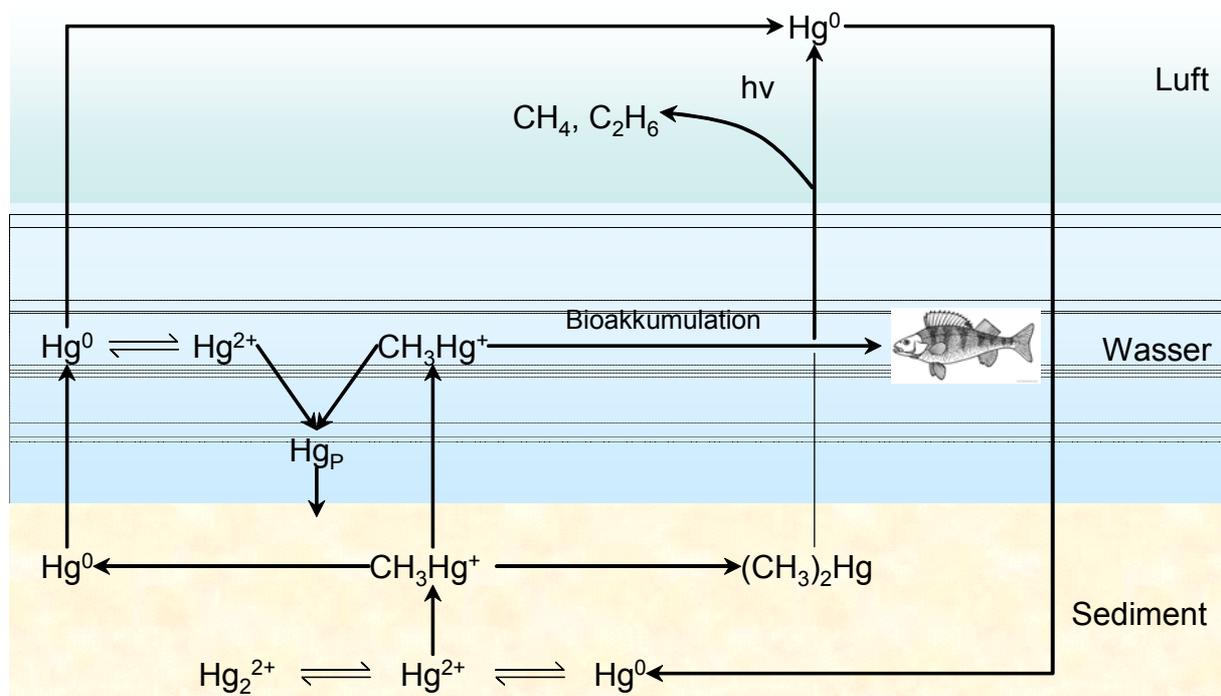


Abbildung 5 Biogeochemischer Quecksilberkreislauf

Nach der Minamata-Katastrophe widmeten sich zahlreiche Studien der Aufklärung der Entstehung des äußerst giftigen Methylquecksilbers [48-52]. Die methylierten Quecksilberverbindungen werden durch abiotische und biotische Prozesse gebildet, wobei die biochemische Methylierung bei weitem die größte Rolle spielt [53].

Mikroorganismen können Quecksilber sowohl aerob [54] als auch anaerob [55] methylieren bzw. dimethylieren. Niedere Organismen wie Algen und Bakterien, insbesondere sulfatreduzierende Bakterien [56,57] methylieren Quecksilber(II)salze unter Mitwirkung von Methylcobalamin (Me-[Cobalamin]), einem Vitamin-B₁₂-Derivat.

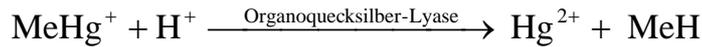
Das Kobaltion des Methylcobalamins ist mit einer Methylgruppe substituiert, die als Carbanion (CH₃⁻) durch eine elektrophile Substitution auf Quecksilber übertragen wird (Gleichung 1).



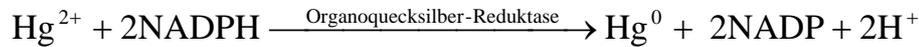
Gleichung 1 *Bildung von Monomethylquecksilber aus Methylcobalamin*

Die Bildung des Dimethylquecksilber verläuft nach demselben Prinzip jedoch unter basischen Bedingungen und etwa 6000-mal langsamer [58]. Diese Verbindung wird aufgrund ihrer Flüchtigkeit (Dampfdruck 8300 Pa bei 20°C) in die Atmosphäre freigesetzt und dort photolytisch zu Hg(0), Methan und Ethan zersetzt. Das ionische Monomethylquecksilber hingegen ist wasserlöslich (5,93 mg Hg l⁻¹ bei 25°C) und verbleibt deswegen in der Wasserphase.

Manche Mikroorganismen können auch die C-Hg-Bindungen von MeHg⁺ und Me₂Hg spalten. Durch die zweistufige enzymatische Reaktion senken die Mikroorganismen das toxische Potenzial durch Bildung von elementarem Quecksilber (vgl. Gleichungen 2a,2b), das sich aufgrund seines hohen Dampfdrucks und seiner geringen Wasserlöslichkeit leicht verflüchtigt (0,02 mg Hg l⁻¹ bei 25°C; Dampfdruck 0,17 Pa bei 20°C) [59,60].



Gleichung 2a *Demethylierung des Monomethylquecksilbers*



Gleichung 2b *Bildung von elementarem Quecksilber*

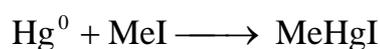
Ebenso kann auch das gelöste anorganische Quecksilber in das mobile Hg(0) umgewandelt werden (Gleichung 2b).

Die Methylierungs- und Demethylierungsvorgänge finden vorwiegend in den Sedimenten und zu einem kleinen Teil aber auch in Böden und Wasser statt, wobei diese Prozesse hauptsächlich an den Schwebeteilchen in der Wasserphase erfolgen [54].

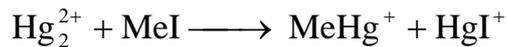
Die abiotische Übertragung der Methylgruppe erfolgt durch folgende Prozesse:

- Transmethylierung,
- photochemische Methylierung,
- Methylierung durch Huminstoffe.

Bei der Transmethylierung wird die Methylgruppe meist von biogen entstandenen Substanzen, wie beispielsweise Methyljodid (MeI), Dimethylsulfat (DMS), methyliertem Zinn oder Blei übertragen. MeI und DMS übertragen die Methylgruppe auf Hg(0), bzw. Hg₂²⁺ mit gleichzeitiger Oxidation des Quecksilbers zu Hg(II) (Gleichungen 3,4) [61,62].

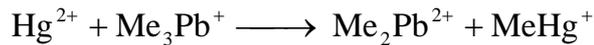


Gleichung 3 *Transmethylierung von elementarem Quecksilber*



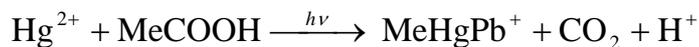
Gleichung 4 *Transmethylierung von Quecksilber(I)*

Die Transmethylierung mit Organozinn- und Organobleiverbindungen verläuft ohne Änderung der Oxidationszahl (Gleichung 5) [62,63].



Gleichung 5 *Transmethylierung von Quecksilber(II) mit Trimethylblei*

Die photochemische Methylierung erfolgt durch die Übertragung der Methylgruppe von Methylendonoren, wie Alkoholen, Ketonen, Aminosäuren, Klärschlamm, Urin usw. unter Lichteinwirkung (Gleichung 6) [63].



Gleichung 6 *Photochemische Methylierung von Quecksilber(II)*

Unter Lichtausschluss setzen sich andere Methylierungsmechanismen durch. Dabei spielen als Methylendonoren Huminstoffe eine entscheidende Rolle [64,65].

Die Demethylierung unter abiotischen Bedingungen verläuft ebenfalls auf verschiedenen Wegen, wobei sowohl der oxidative als auch der photochemische Abbau des methylierten Quecksilbers hauptsächlich in der Atmosphäre stattfindet [66,67].

Zu den weiteren umweltrelevanten Vorgängen gehört die Remineralisierung des Quecksilbers in Form schwerlöslichen HgS was folglich zum Ausschluss des Hg aus dem globalen Quecksilberkreislauf führt. Diese Verbindung kann nur in aerober Umgebung wieder in mobile Hg-Spezies umgewandelt werden [63]. Auch die Sorption des ionischen Quecksilbers an kleine Partikel spielt eine wichtige Rolle bei der Hg-Dekontamination in natürlichen Gewässern [68]. Die Remobilisierung des im Sediment gebundenen Quecksilbers erfolgt sehr schwer und wird durch

Ionenaustausch und Komplexbildung mit Chloridionen und Huminstoffen [69,70] sowie durch ein steigendes Redoxpotential [71] und einen sinkenden pH-Wert [72] begünstigt.

2.5 Konzentrationen und Bioakkumulation von Quecksilber im aquatischen Ökosystem

Der Gesamtquecksilbergehalt in natürlichen Gewässern setzt sich hauptsächlich aus den Spezies $\text{Hg}(0)$, Hg^{2+} , MeHg^+ und Me_2Hg zusammen. Je nach natürlicher und anthropogener Belastung liegen die Hg-Konzentrationen in der Regel im Bereich von $0,1 - 2,5 \text{ ng Hg l}^{-1}$ für Meerwasser [8-10], $< 5,0 \text{ ng Hg l}^{-1}$ für nicht kontaminiertes Süßwasser [11,12] und $10,0 - 20,0 \text{ ng Hg l}^{-1}$ in huminstoffreichen Seen oder partikelreichen Flüssen [13]. In kontaminierten Gewässern kann die Hg-Konzentration Werte im $\mu\text{g Hg l}^{-1}$ Bereich erreichen.

Im aquatischen System liegt Quecksilber überwiegend als Hg(II) -Salz vor. Anorganisches Quecksilber bildet mit anorganischen und organischen Komplexbildnern, wie z.B. Chlorid- oder Iodidionen und Huminsäuren, unterschiedlich stabile Komplexe. Der Anteil des monomethylierten Quecksilbers am Gesamtquecksilbergehalt variiert stark je nach Gewässerart. So beträgt die MeHg^+ -Konzentration im Meerwasser typischerweise ca. 5% vom Gesamtquecksilbergehalt [73,74]. In Süßwasser steigt der MeHg^+ -Anteil aufgrund der niedrigeren Chloridionen-Konzentration und dem höheren Huminstoffengehalt auf ca. 30% [75-77]. In besonderen Fällen kann dieser Wert bis zu 57 % erreichen [78]. Die Me_2Hg -Konzentration in den Oberflächengewässern ist infolge der hohen Flüchtigkeit dieser Verbindung sehr niedrig. In den marinen Gewässern ist sie tiefenabhängig und schwankt zwischen $0,2$ und $66,7 \text{ pg Hg l}^{-1}$ [9,10,79,80]. In den Flüssen und Seen hingegen sind keine nennenswerten Dimethylquecksilberkonzentrationen auffindbar. Die Angaben der $\text{Hg}(0)$ -Konzentrationen differieren zwischen 10 und 30% sowohl in Meerwasser [9,50] als auch in Flussgewässern [81,82].

Somit sind die Konzentrationen der Hg-Spezies in natürlichen Gewässern generell niedrig und erscheinen auf den ersten Blick unbedenklich. Durch die Bioakkumulation, angefangen vom Phytoplankton über das Zooplankton, Planktonfresser, wie Weichtiere und Krebse, weiter über weichtierfressende Fische zu den Raubfischen, kommt es für die Arten am Ende der Nahrungskette, darunter auch für den Menschen durchaus zu gesundheitlich bedenklichen Hg-Konzentrationen. Tabelle 1 veranschaulicht die Gesamtquecksilberkonzentrationen in aquatischen Lebewesen.

Tabelle 1 Gesamtquecksilberkonzentrationen in den Meeresbewohnern [83]

Untersuchte Spezies	Gesamt-Hg [$\mu\text{g Hg kg}^{-1}$ Trockengewicht]	Durchschnittlicher Anteil des Monomethyl-Hg am Gesamt-Hg [%]
Phytoplankton	10 – 100	10
Makrophyten	20 – 120	15
Mollusca (Weichtiere)	20 – 2 600	30
Crustacea (Krebstiere)	60 – 1 700	40
Annelida (Ringelwürmer)	10 – 400	40
Fische (Hering, Kabeljau, Schellfisch, Scholle)	30 – 4 300	95
Thunfisch	150 – 7 500	98
Meeressäugetiere		
Muskelgewebe	30 – 6 100	98
Leber	500 - 10 000	10* - 98

* Bei alten Tieren Abbau des Monomethyl-Hg zu anorganischem Hg (Demethylierung in der Leber).

Der Anreicherungsfaktor kann in Fischen im Vergleich zum umgebenden Wasser einen Wert von bis zu 10^6 erreichen [6,7]. Neben der Erhöhung der Gesamtquecksilberkonzentration in der Nahrungskette stellt die Steigerung des relativen Anteils von lipophilem MeHg^+ im Verhältnis zum anorganischen Hg ein besonderes Risiko dar.

3 Methoden zur Quecksilberbestimmung in wässrigen Proben

3.1 Probenvorbereitungsmethoden

3.1.1 Gesamtquecksilberbestimmung

Zur Bestimmung des Hg-Totalgehalts wird die in der Regel wässrige Probe mit einem starken Oxidationsmittel versetzt, das alle Hg-Spezies zu Hg^{2+} oxidiert. Das Hg^{2+} wird anschließend reduziert und mit einer spektrometrischen Methode, wie beispielsweise AAS oder AFS nach dem Kaltdampfverfahren ermittelt. Neben den verschiedenen Oxidationsmitteln, wie $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [84,85], KMnO_4 [86], $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [21], BrCl [18,19,87,88], Bromid/Bromat [22,89] werden zur Unterstützung der Oxidation auch UV-Licht [21,22,88], Ultraschall [90] und Mikrowellen [91] eingesetzt.

Es wurden auch einige Fließinjektionsanalytensysteme (FIAS) entwickelt, die eine Online-Oxidation ermöglichen. Tabelle 1 gibt einen Überblick über einige dieser Methoden.

Tabelle 2 Methoden zur Online-Gesamtquecksilberbestimmung

Oxidationsmittel	Detektion	Nachweisgrenze	Probenart	Literatur
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	CV-AAS	450 ng Hg l ⁻¹	Abfallwasser, Wasser mit hohem Salzgehalt	[84]
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ Mikrowellen- Unterstützung	CV-AAS	100 ng Hg l ⁻¹	Urin	[91]
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	CV-AAS	0,1 ng Hg l ⁻¹	Meerwasser	[21]
BrCl mit UV- Unterstützung	CV-AAS	0,5 ng Hg l ⁻¹	Meerwasser	[88]
Bromid/Bromat	CV-AFS	25 ng Hg l ⁻¹	Meerwasser	[89]
Bromid/Bromat mit UV-Unterstützung	CV-AAS	10 ng Hg l ⁻¹	Flusswasser	[22]

Des Weiteren werden statt der Oxidationsreagenzien auch Reduktionsmittel oder Reduktionsmittelkombinationen verwendet, die eine direkte Reduktion aller Hg-Spezies zu $\text{Hg}(0)$ ermöglichen. Zur Gesamtquecksilberbestimmung setzten

Magos [92] und *Minagawa et al.* [78] eine Mischung von Cd(II) und Sn(II) in einer sauren Lösung ein; *Umezaki* und *Iwamoto* [93] nutzen Cu(II) mit Sn(II) in einer alkalischen Lösung; eine breitere Anwendung findet NaBH₄ [94-96] als Reduktionsmittel.

3.1.2 Quecksilberspeziesbestimmung

Der Gesamtquecksilbergehalt ist ein Summenparameter, der keinen genauen Aufschluss über die Wassergüte ermöglicht, da die einzelnen Quecksilberspezies sehr unterschiedliche toxische Eigenschaften aufweisen (siehe Kapitel 2.3). Daher sind zuverlässige Messmethoden zur Hg-Speziierung von großer Bedeutung. Erste Versuche einer Hg-Speziesanalytik wurden schon in den 70-er Jahren unternommen [97].

A. Chromatographische Bestimmung aller Spezies

Der Großteil der Hg-Speziationsmethoden in wässrigen Lösungen beruht auf deren chromatographischer Trennung. Eines der gängigsten Verfahren ist die Gaschromatographie (GC). Um eine problemlose gaschromatographische Separation zu gewährleisten, werden nichtflüchtige, ionische Quecksilberspezies wie Methylquecksilber z.B. mit Tetraethylborat [98,99], Gringard-Reagenzien [16] oder Borhydrid [100] in flüchtige Verbindungen umgewandelt.

Die Arbeiten von *Demuth* und *Heumann* zeigen aber, dass gerade durch die Derivatisierung mit Tetraethylborat Methylquecksilber partiell zu Hg(0) reduziert wird, was natürlich zu erheblichen systematischen Fehlern führt [101]. Auch die Anwendung der Gringard-Reagenzien ist mit massiven systematischen Fehlern verbunden [102].

Die Kopplung der Gaschromatographie mit der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse umgeht diese Nachteile, da keine externe Kalibrierung erforderlich ist. Die Probenvorbereitung und Herstellung der Spike-Standards ist aber

sehr aufwendig und kostspielig. Diese Methode gehört zu den Methoden mit inhärent hoher Richtigkeit und eignet sich daher zur Validierung anderer Verfahren [103].

Eine weitere Methode, die Hochleistungsflüssigchromatographie (*engl. high performance liquid chromatography*, HPLC), bietet gegenüber der Gaschromatographie die Möglichkeit der direkten Separation ohne vorherige Derivatisierung. Die Empfindlichkeit ist hier jedoch aufgrund von Verdünnungseffekten während des Trennprozesses wesentlich geringer [104,105].

B. Direkte Bestimmung von organischem Quecksilber

Die Methoden, die auf einer selektiven Anreicherung oder Elution beruhen, gehören zu den einfacheren Trennmethoden, die sich auch online betreiben lassen. 1987 schlugen *Lee* und *Mowrer* [106] für die spezifische MeHg^+ -Anreicherung Sulphydrylbaumwollfaser (*engl. Sulphydryl Cotton Fiber*, SCF) als Füllmaterial einer Minisäule vor. Dieses System wurde später auch in der Fließinjektionsanalyse-Technik angewandt. Spätere Arbeiten beschreiben die selektive Anreicherung von Hg-Spezies mit schwefelhaltigen Liganden wie 1,2-Bis(*o*-aminophenylthio)ethan [107], Diethyldthiocarbamat [17], oder N,N-Diethyl-N'-benzoylthioharnstoff [108]. Die Selektivität des Diethyldthiocarbamats und des Diethylbenzoylthioharnstoffs ist jedoch pH-abhängig. Außerdem können die Hg-Spezies nach einer nichtspezifischen Anreicherung in einer Mikrosäule mit immobilisiertem 2-Mercaptoimidazol selektiv eluiert werden [109]. Diese Verfahren können allerdings aufgrund der möglichen Überschneidung der pH-Werte bzw. der Elutionsbereiche mit systematischen Fehlern behaftet sein.

Die oben genannten Methoden ermöglichen die Bestimmung von verschiedenen Organoquecksilberspezies. Zur Beurteilung des Gefährdungspotenzials einer Quecksilberbelastung ist jedoch die Bestimmung des mono- und dimethylierten Quecksilbers schon ausreichend, da organisches Quecksilber in den natürlichen Gewässern ausschließlich in methylierter Form vorkommt.

C. Bestimmung von organischem Quecksilber per Differenzbildung

Weitere Analyseverfahren beschränken sich auf die Bestimmung von anorganischem und organischem Quecksilber ohne weitere Spezierung. Hierbei wird das methylierte Quecksilber durch die Differenz zwischen Gesamtquecksilbergehalt und Konzentration des anorganischen Quecksilbers bestimmt.

Das anorganische Quecksilber wird dabei mit einem milden Reduktionsmittel wie Sn(II) selektiv reduziert und z.B. mittels Kaltdampf-Atomfluoreszenzspektrometrie (*engl. Cold Vapour, CV-AFS*) oder CV-Atomabsorptionsspektrometrie (CV-AAS) gemessen, wobei sowohl gelöstes elementares Quecksilber als auch ionisches anorganisches Quecksilber erfasst werden. Die Bestimmung des Hg-Totalgehalts erfolgt mittels der im Kapitel 3.1.1 beschriebenen Verfahren [78,94-96]. Allerdings wird Quecksilber, welches durch Zinn(II) reduzierbar ist, in der Literatur als „reaktives Quecksilber“ bezeichnet. In huminstoffreichen Gewässern bildet anorganisches Hg mit Huminstoffen stabile Komplexe, die durch milde Reagenzien nicht vollständig zu Hg(0) abreagieren [110,111]. Außerdem können bei der Differenzbestimmung erhebliche Systematische Fehler auftreten, da der Anteil der methylierten Spezies nur wenige Prozent des Quecksilbertotalgehaltes ausmacht.

In Tabelle 3 sind einige Methoden zur Bestimmung des organischen und anorganischen Quecksilbers in natürlichen Gewässern einander gegenübergestellt.

Tabelle 3 Einige Methoden zur Quecksilberspeziesbestimmung in natürlichen Gewässern

Methode		Nachweisgrenze		Literatur
		Org. Hg	Anorg. Hg	
A	Derivatisierung mit Tetraethylborat, GC-pyro-AAS	2 µg Hg l ⁻¹	1 µg Hg l ⁻¹	[99]
A	Anreicherung in einer Dithiocarbamat-Mikrosäule, Derivatisierung mit BuMgCl, GC-MIP-OES	0,05 ng Hg l ⁻¹	0,15 ng Hg l ⁻¹	[16]
B	Selektive Anreicherung in einer Diethyl-dithiocarbamat-Mikrosäule, GF-AAS	6,8 ng Hg l ⁻¹	n.a.	[17]
B	Selektive Elution nach der Anreicherung in einer 2-Mercaptoimidazol-Mikrosäule, CV-AFS	0,07 ng Hg l ⁻¹	0,07 ng Hg l ⁻¹	[109]

Methode		Nachweisgrenze		Literatur
		Tot. Hg	Anorg. Hg	
C	Anreicherung in einer Dithiocarbamat-Mikrosäule, Selektive Reduktion (Sn(II) bzw. Sn(II)-Cd(II)), CV-AAS	5,0 ng Hg l ⁻¹	0,2 ng Hg l ⁻¹	[78]
C	Selektive Reduktion (Sn(II) bzw. NaBH ₄), Anreicherung an einem Gold-Kollektor, CV-AAS	11 ng Hg l ⁻¹	2 ng Hg l ⁻¹	[96]

D. Bestimmung von gelöstem gasförmigem Quecksilber

Ein weiterer bei der Wasseranalyse wichtiger Parameter ist das sogenannte gelöste gasförmige Quecksilber (*engl. dissolved gaseous mercury, DGM*). Darunter versteht man die flüchtigen Quecksilberspezies wie elementares Quecksilber und Dimethylquecksilber. Die dazu verwendeten Methoden ähneln denen für die Atmosphären-Quecksilber-Bestimmung. Dazu werden beide Spezies aus der wässrigen unbehandelten Probe ausgetrieben und anschließend an Kollektoren angereichert. Hierfür werden entweder Goldkollektoren [112] oder eine Kombination aus Aktivkohle- und Goldkollektoren [113] eingesetzt.

3.1.3 Kaltdampftechnik

Sowohl für die Gesamtquecksilberbestimmung als auch für die Hg-Speziesbestimmung kommt die Kaltdampftechnik sehr häufig zum Einsatz. Sie beruht auf der Tatsache, dass Quecksilber sich leicht zu elementarem Quecksilber reduzieren und mithilfe eines Gasstroms aus der Lösung austreiben lässt.

Zunächst wurde dieses Verfahren als Batch-Technik betrieben, was einerseits sehr aufwendig ist und andererseits zu großen Messschwankungen führt. 1983 koppelten *Andrade et al.* das von *Ruzicka und Hansen* [114] entwickelte FIAS mit der CV-AAS [115]. Kurz danach wurde von *Morita et al.* eine Kombination der Fließinjektions-Technik (FI) mit CV-AFS für die Hg-Bestimmung eingesetzt [116]. Diese Kombinationen bieten zahlreiche Vorteile:

- geringer Proben- und Reagenzienbedarf,
- höhere Empfindlichkeit und hohe Reproduzierbarkeit,
- hoher Automatisierungsgrad,
- geringere Kontaminationswahrscheinlichkeit im geschlossenen System.

Abbildung 6 zeigt den schematischen Aufbau der FI-Kaltdampftechnik.

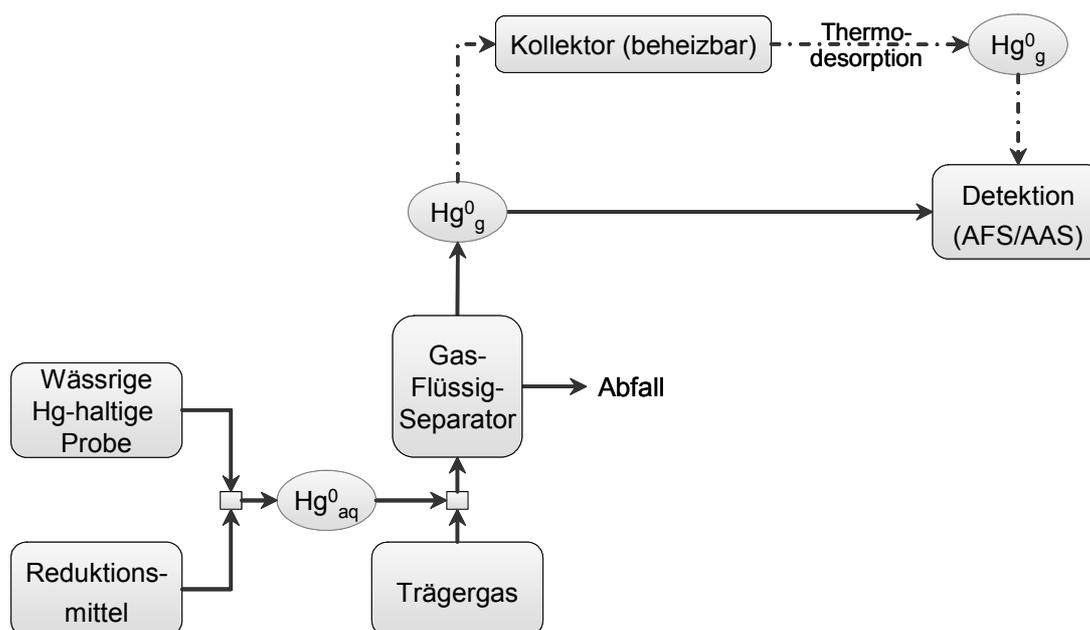


Abbildung 6 Fließschema für die FI-Kaltdampftechnik

Bei diesem Verfahren wird Quecksilber in saurer Lösung durch eine Reduktionslösung zu elementarem Hg reduziert. Zu den am häufigsten eingesetzten Reduktionsmitteln zählen Zinn(II)chlorid [94,96] und Natriumborhydrid [94,95]. Mit Hilfe eines Trägergasstroms (z.B. Argon) wird das atomare Hg in einem Gas-Flüssig-Separator (GFS) in die Gasphase überführt und mittels AAS oder AFS gemessen. Diese direkte Messung bietet aber für die Hg-Bestimmung im unteren $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ Bereich keine ausreichende Sensitivität.

Zur Verbesserung der Empfindlichkeit werden verschiedene Anreicherungstechniken eingesetzt. Bei der Anreicherung aus der Gasphase nutzt man eine weitere charakteristische Eigenschaft des Quecksilbers – die Amalgambildung mit Metallen. Der in der Kaltdampfapparatur erzeugte Hg-Dampf wird dabei über einen Kollektor geleitet, dort unter Amalgambildung angereichert (*Purge and Trap* Verfahren) und anschließend durch Thermodesorption wieder freigesetzt. Es werden Kollektoren aus Kupfer [117], Silber [118] und Gold [119,120] verwendet. *Dumarey et al.* verglichen die Anreicherung und die thermale Desorptionseffizienz von Aktivkohle, Silber- und goldbeschichtetem Sand bei der Bestimmung von atmosphärischem Quecksilber [121]. Der goldbeschichtete Sand stellte sich dabei als die beste Variante für eine quantitative Hg-Anreicherung heraus. Derzeit werden in den Standardtechniken Kollektoren verwendet, die entweder aus massivem Gold in Form von Netzen, Kügelchen bzw. Wolle oder goldbeschichteten Materialien, wie Quarzwolle, Sand bzw. Glasperlen, bestehen [20,122-124]. Des Weiteren werden auch Anreicherungsmethoden angewendet, die eine direkte Anreicherung aus der Lösung ermöglichen. Hierbei werden Mikrosäulen verwendet, die mit einem Sorbens gefüllt sind. An dem Sorbens sind Komplexbildner wie Dithizon [125], Dithiocarbamat [16,17], Imidazol [109] usw., die eine große Affinität zu den Hg-Spezies aufweisen, immobilisiert. Dieses Anreicherungsverfahren ist auch mit gleichzeitiger Separation und nachfolgender Speziesbestimmung durchführbar (siehe Kapitel 3.1.2).

3.2 Detektionsmethoden

Zu den in der Quecksilberanalytik wichtigen Methoden zählen die Atomabsorptions- bzw. Atomfluoreszenzspektrometrie, insbesondere in der Kopplung mit der Kaltdampftechnik. Diese Verfahren gehören zu den normierten Methoden der Quecksilberbestimmung [18,19]. Die Graphitofen-AAS (GF-AAS) ist zwar weniger sensitiv, für höherbelastete Proben kommt sie aber durchaus in Frage [17].

Des Weiteren eignen sich auch die optische Emissionsspektrometrie (OES) und Massenspektrometrie (MS). Als Anregungsquellen sind hier mikrowelleninduzierte Plasmen (*engl. Microwave-Induced Plasma, MIP*) [16] oder induktiv gekoppelte Plasmen (*engl. Inductive Coupled Plasma, ICP*) denkbar [14,15]. Vorteilhaft ist auch die Tatsache, dass alle vorliegenden Hg-Spezies im Plasma gleichermaßen atomisiert werden, was Hg-Gesamtbestimmungen vereinfacht [15]. Jedoch kommen diese Methoden aufgrund unzureichender Nachweisgrenzen bei der ICP-OES und einem vergleichsweise hohen Kostenaufwand bei der ICP-MS weniger häufig zum Einsatz.

Als Validierungsmethode ist die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) von großer Bedeutung, für Routineanalysen ist der apparative Aufwand jedoch in der Regel zu hoch [126].

3.3 Atomfluoreszenzspektrometrie vs. Atomabsorptionsspektrometrie

Die Atomfluoreszenzspektrometrie kann nur für bestimmte Elemente, wie z.B. Ca, Cd, Hg, eingesetzt werden und spielt somit im Vergleich zur Atomabsorptionsspektrometrie marktanteilig eine untergeordnete Rolle. Diese Methode bietet dennoch einige Vorteile, weswegen sie sehr häufig speziell bei der Hg-Analytik angewendet wird:

- hohe Empfindlichkeit und hohes Nachweisvermögen,
- großer linearer Arbeitsbereich,
- hohe spektrale Selektivität (geringe spektrale Interferenzen),
- geringe Kosten und Einfachheit des Systems [127].

Die Atomfluoreszenzspektrometrie setzt die Bildung freier Hg-Atome voraus, was z.B. mittels Kaltdampftechnik erreicht werden kann (siehe Kapitel 3.1.3). Als Anregungsquelle dient eine Quecksilberlampe. Nach der Anregung der Quecksilberatome finden bei der Deaktivierung verschiedene fluoreszierende Übergänge basierend auf Resonanzfluoreszenz, Stokes- und Anti-Stokes-Fluoreszenz statt. Die meisten Atomfluoreszenzspektrometer bedienen sich der Resonanzfluoreszenz ($6^3P_1 - 6^1S_0$) mit einer Hg-spezifischen Wellenlänge von 253,7 nm (Abbildung 7). Die Stokes-Fluoreszenz-Linie ($6^1P_1 - 6^1S_0$) wird nur selten genutzt, da bei dieser Wellenlänge (185,0 nm) nur im Vakuum bzw. unter Schutzgas gearbeitet werden kann [128].

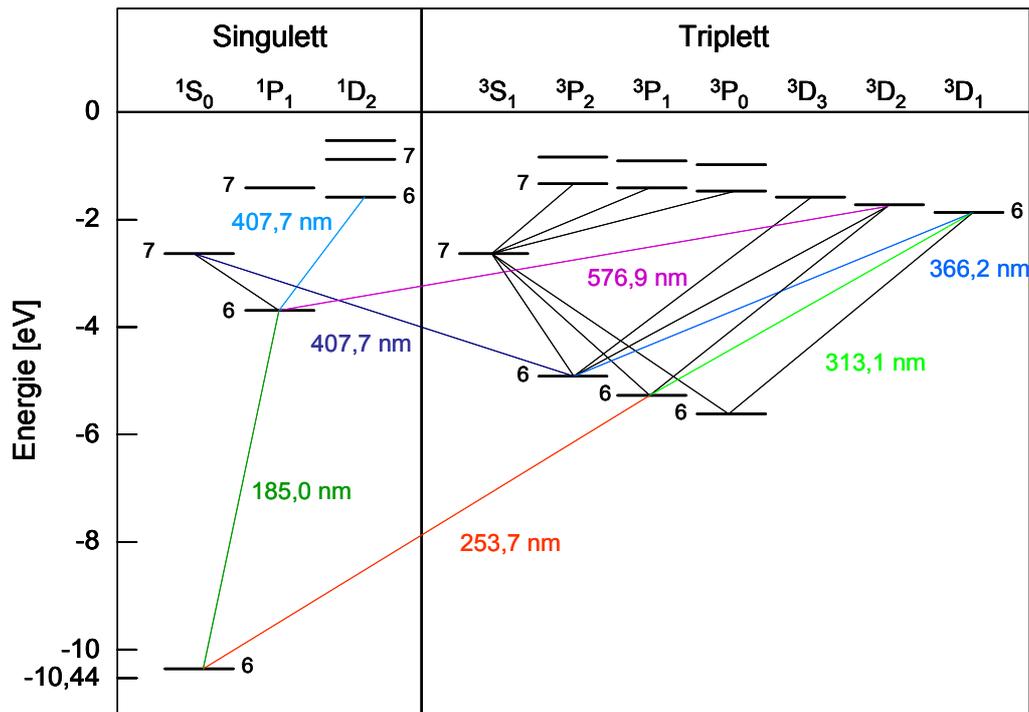
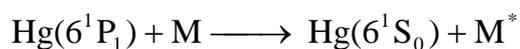
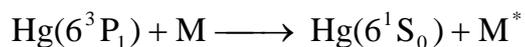


Abbildung 7 Termschema von Quecksilber

Als Trägergas werden hauptsächlich Edelgase verwendet, da bei anderen Gasen Quencheffekte auftreten können. Diese Depression des Messsignals wird durch die Stöße des angeregten Analyten mit anderen Gasmolekülen wie Wasserstoff, Kohlendioxid oder Stickstoff ausgelöst [129]. Die Anregungsenergie wird hierbei, wie die Gleichungen 7 und 8 zeigen, strahlungslos abgegeben.



Gleichungen 7-8 Abgabe der Anregungsenergie an das interferierende Molekül (M = interferierendes Molekül; M^* = angeregtes interferierendes Molekül)

Der apparative Aufbau eines AFS ähnelt dem einer AAS. Der Winkel zwischen der gerichteten Strahlungsanregung und der Beobachtungsrichtung beträgt allerdings 90° , um eine Überlagerung von Anregungs- und Fluoreszenzlicht zu vermeiden (Abbildung 8).

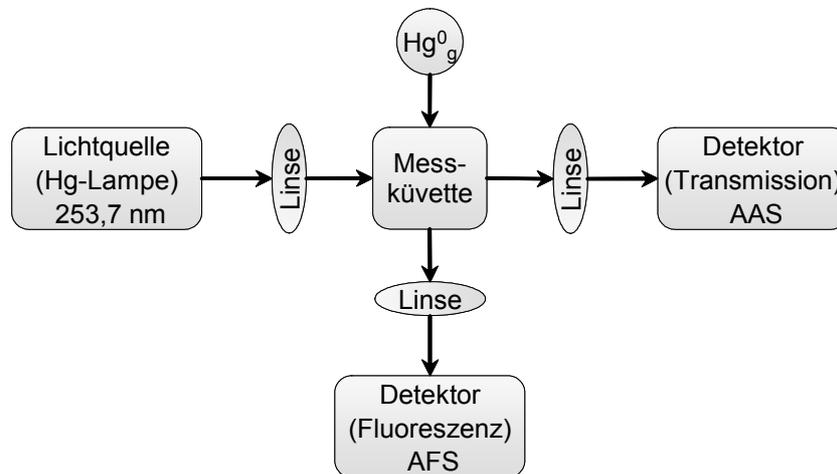


Abbildung 8 Schematische Aufbau von AFS und AAS für die Quecksilberbestimmung

Bei der AAS wird die Schwächung eines Lichtstrahls gemessen und bei der AFS die Strahlung bei spontaner Reemission der angeregten Hg-Atome. Die AAS ist nachweisschwächer als die AFS, da hier eine relative Abnahme bei einem großen Grundsignal registriert wird. Bei der AFS hingegen ist die Zunahme eines Signals gegenüber einem „Nullsignal“ ausschlaggebend, somit ist das Nachweisvermögen im Wesentlichen durch die Blindwerte der Messung begrenzt.

3.4 Kopplung der Kaltdampftechnik mit der Atomfluoreszenzspektrometrie

Das in dieser Arbeit für die Quecksilberbestimmung verwendete Atomfluoreszenzspektrometer „Mercur“ (Analytik Jena AG, Jena Deutschland) hat ein integriertes Fließinjektionssystem zur Erzeugung des Kaltdampfes. Der Aufbau des Mercur ist in Abbildung 9 schematisch dargestellt.

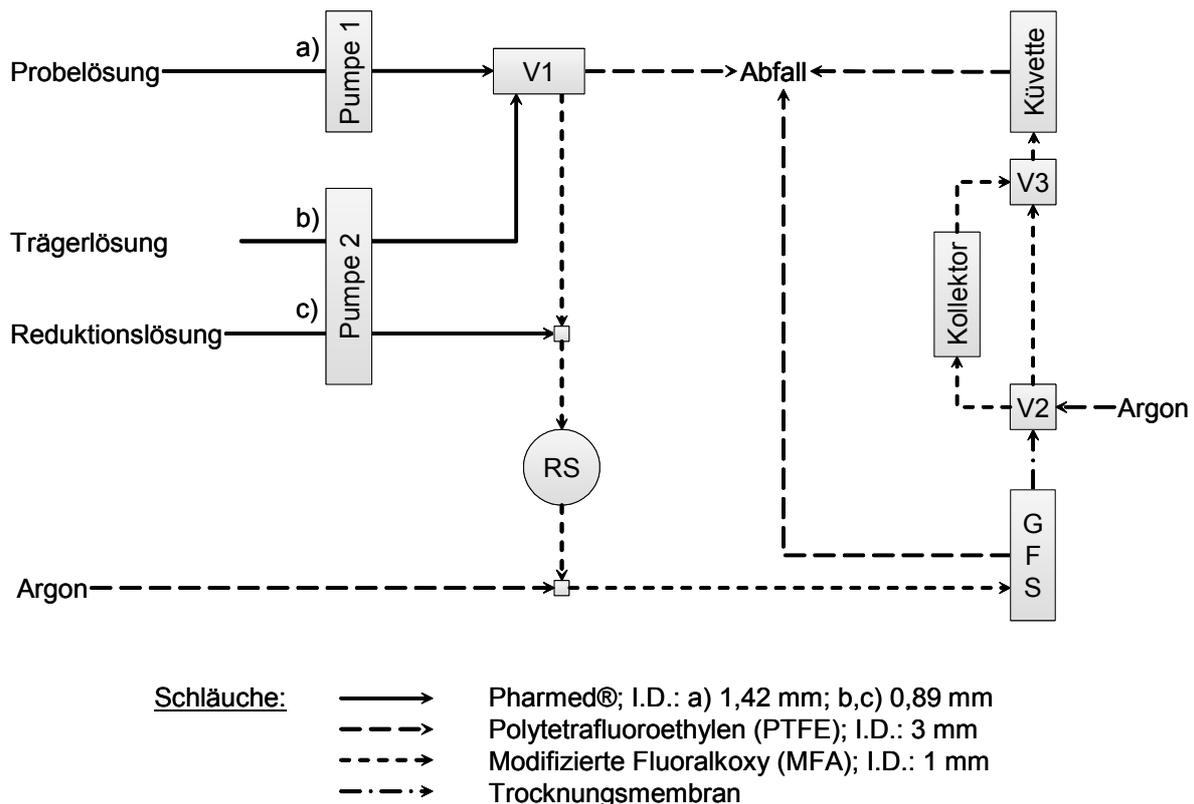


Abbildung 9 Funktionsschema des CV-AFS-Systems Mercur (RS: Reduktionsschleife; GFS: Gas-Flüssig-Separator; V: Magnetventil) [130]

Die angesäuerte Probelösung wird durch das Ventil (V1) mittels einer Peristaltikpumpe 1 zu einer 0,3 m-langen Reduktionsschleife (RS) transportiert. Gleichzeitig wird auch die Reduktionslösung zur Reduktionsschleife befördert und Quecksilber(II) zu elementarem Quecksilber reduziert. Das elementare Quecksilber wird im Gas-Flüssig-Separator (GFS) mittels eines Argon-Trägergasstroms aus der Lösung ausgetragen. Der Gasstrom, welcher das Hg(0) enthält, wird in einer Trockenstrecke von der vorhandenen Restfeuchtigkeit befreit und weiter zu einer Durchflussküvette aus Quarzglas geleitet. Atomares Quecksilber wird dort mit einer

Quecksilber-Niederdrucklampe, die mehr als 95% ihrer Strahlung bei einer Wellenlänge von 253,7 nm emittiert, zur Fluoreszenz angeregt. Die emittierte Fluoreszenzstrahlung wird auf den Photomultiplier fokussiert und detektiert. Alternativ zu dieser direkten Messung kann der Hg(0)-haltige Gasstrom über einen Gold/Platin-Kollektor geleitet werden. Im *Mercur* ist ein Gold/Platin-Kollektor eingebaut, der aus einem ca. 7 cm langen Quarzglasröhrchen mit einem Durchmesser von ca. 5 mm und einem in das Röhrchen eingebrachten Gold/Platin-Netz (2 cm x 6 cm) besteht. Beim Durchleiten des Quecksilberdampfes durch den Gold/Platin-Kollektor wird das Hg(0) an der Gold/Platin-Oberfläche abgeschieden und angereichert. Nachfolgend wird das angereicherte elementare Quecksilber durch eine am Quarzrohr angebrachte elektrische Widerstandsheizung freigesetzt und als Hg(0)-Dampf der Messung zugeführt.

Anschließend an jede Messung wird das FIA-System mit der Trägerlösung und die Küvette mit dem Argonstrom gespült. Die einzelnen Schritte des Messprogramms sowie die weiteren Messbedingungen sind im Kapitel 9.6 des Anhangs genauer beschrieben.

Die Kopplung der Kaltdampftechnik mit der Atomfluoreszenzspektrometrie ist ein hochsensitives Messsystem für die Hg-Bestimmung im Ultraspurenbereich. Mit Hilfe des *Mercur*-Systems kann eine Nachweisgrenze von 0,26 ng Hg l⁻¹ bei der Methode ohne Anreicherung bzw. 0,09 ng Hg l⁻¹ bei der Methode mit Anreicherung erreicht werden [20].

Die enge Kooperation mit der Firma *Analytik Jena AG* ermöglichte die Vollautomatisierung der in dieser Arbeit neu entwickelten FIA-Methoden insbesondere durch eine Anpassung und Erweiterung der Steuersoftware, sowie eine Integration der neuen FIA-Komponenten in das bestehende System.

4 Qualitätssicherung eines neu entwickelten Analyseverfahrens

Die Qualitätssicherung gewinnt in allen Bereichen der Industrie und Umwelt eine immer größere Bedeutung. Zur Überprüfung gesetzlich vorgeschriebener Grenzwerte wird häufig die Analytische Chemie eingesetzt, die in der Qualitätssicherung daher eine besondere Stellung einnimmt. Zum Einen liefert die Analytik die zur Sicherstellung der gewünschten Produkteigenschaften benötigten Daten [131], zum Anderen müssen diese Analysedaten selbst abgesichert sein [132]. Auch das analytische Verfahren muss als ein Teil des gesamten Analyseprozesses einer Qualitätssicherung unterzogen werden d.h. sein Einsatzbereich und die Gesamtsicherheit müssen klar definiert werden.

Zu den Hauptqualitätsmerkmalen eines Analyseverfahrens gehören die Spezifität, die Empfindlichkeit und die Genauigkeit, die durch die Richtigkeit und die Präzision gegeben ist.

Eine Methode kann nur dann angewendet werden, wenn sie durch alle diese Merkmale charakterisiert bzw. validiert ist. Der Weg von einer vorläufigen zu einer validierten Messmethode ist in Abbildung 10 dargestellt.

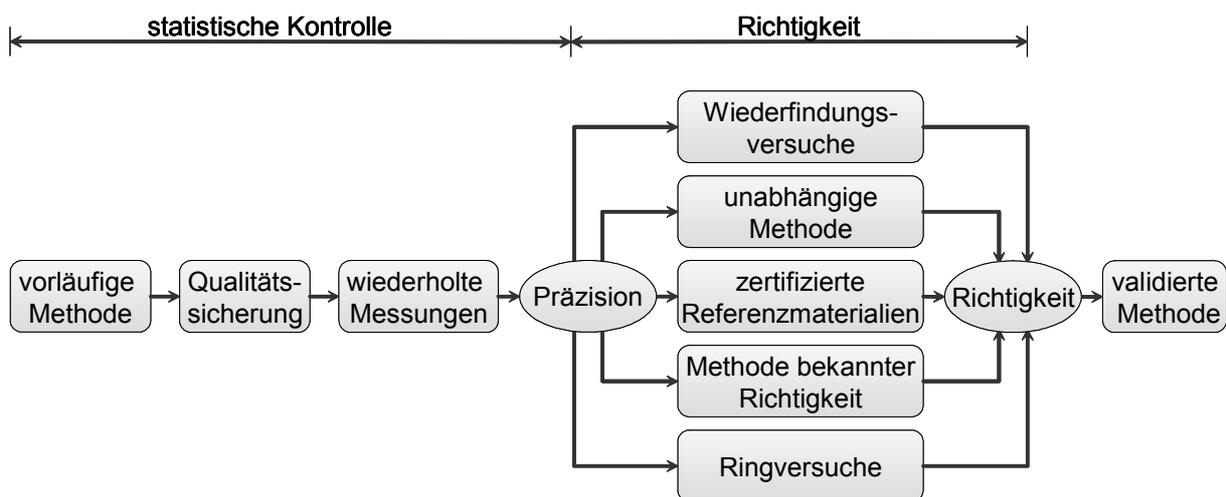


Abbildung 10 Validierung analytischer Verfahren [133]

Zunächst muss ein neu entwickeltes Verfahren auf seine statistischen Qualitätsmerkmale untersucht werden. Diese Phase beinhaltet folgende Hauptschritte:

- Prüfung auf Linearität der Kalibrierfunktion, sowie auf Präzision (Varianzenhomogenität, Ausreißerfreiheit, Absicherung des unteren Arbeitsbereichs),
- Endgültige Ermittlung der Kalibrierdaten,
- Prüfung von Einflussfaktoren auf das Analyseverfahren.

Als nächstes muss die entwickelte Methode auf ihre Richtigkeit überprüft werden. Dieser Schritt ist meist mit einem größeren Aufwand verbunden, da oft auch andere Laboratorien in die Studie miteinbezogen werden. Zu den einfacheren Validierungsmethoden gehört die Messung von Referenzproben.

Des Weiteren können zur Sicherstellung der Richtigkeit einer Methode Wiederfindungsstudien durchgeführt werden. Durch die Aufnahme einer Wiederfindungsfunktion lassen sich konstant-systematische und proportional-systematische Fehler erkennen, die beispielsweise durch die Probematrix verursacht werden. Dazu werden „analytfreie“ Realproben in steigender Konzentration mit dem Analyt versetzt (gespiked) und anschließend die gemessenen Konzentrationen mit den eingesetzten verglichen. Bei der Durchführung solcher Experimente ist es wichtig, dass der Analyt in der gleichen chemischen Form zugesetzt wird, wie er auch nativ vorliegt und dass die Homogenisierung der Realprobe mit dem Analyt möglich ist [133].

Die Messung einer Referenzprobe sowie die Aufnahme einer Wiederfindungsfunktion gehören zur internen analytischen Qualitätssicherung. Die weiteren Verfahren zur Qualitätskontrolle können je nach Laborausstattung entweder intern oder extern durchgeführt werden. Dazu zählen die Anwendung eines gänzlich anderen Messprinzipes und die Überprüfung der Messergebnisse mittels einer Methode bekannter Richtigkeit. Zu solchen Methoden gehören internationale und nationale Normverfahren, die von Normierungsinstitutionen wie beispielsweise der Internationalen Standard Organisation (ISO), dem Deutschen Institut für Normierung (DIN) und der *Environmental Protection Agency* (EPA) entwickelt werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Validierung einer Methode ist der Ringversuch. Dabei werden identische Proben von mehreren Laboratorien unabhängig voneinander analysiert. Bei den Ringversuchen zur Verfahrensstandardisierung werden folgende Qualitätsdaten analytischer Verfahren ermittelt: Wiederfindungsrate, Vergleichsvariationskoeffizient und Wiederholvariationskoeffizient [134]. Somit werden die Robustheit und die Zuverlässigkeit der Methode geprüft und dokumentiert.

Speziessensitive Messmethoden stellen bei der Qualitätssicherung eine große Herausforderung dar. Zusätzlich zu den schon genannten Kriterien müssen auch die Speziesumwandlungsprozesse und die Kontaminationsgefahr überprüft und kontrolliert werden.

5 Analytisches Arbeiten mit Quecksilber im Ultrapurenbereich

Quecksilber ist aufgrund seiner Mobilität in der gesamten Ökosphäre präsent. Verbunden mit der Neigung zur Adsorption an verschiedenen Oberflächen führt dies einerseits zur Kontamination der Geräte, Materialien und Gefäße, andererseits zu Minderbefunden in den zu untersuchenden Proben. Das hat wiederum das Auftreten von systematischen Fehlern und somit falscher Ergebnisse zur Folge. Des Weiteren liegen die umweltrelevanten Hg-Konzentrationen in der Hydrosphäre meist im pg bis ng Hg l⁻¹ Bereich, was außerordentlich nachweisstarke Analyseverfahren erfordert.

Die in dieser Arbeit eingesetzte CV-AFS (vgl. Kapitel 3.4) stellt ein Messverfahren dar, dessen untere Nachweisgrenze im Wesentlichen durch die auftretenden Blindwerte begrenzt ist. Bei der Kontaminationsgefahr müssen die verschiedenen Hg-Spezies unterschieden werden. Die natürlichen Hintergrundkonzentrationen von methyliertem Quecksilber in der Umgebungsluft und die Kontamination von in der Hg-Analytik üblichen Chemikalien sind verschwindend gering. Anorganisches Quecksilber in elementarer und ionischer Form stellt dagegen eine große Kontaminationsgefahr dar. Es sollte daher immer darauf geachtet werden, dass sowohl die Umgebungsluft als auch alle Chemikalien und Materialien möglichst kleine Hg-Konzentrationen aufweisen. Für die in diesem Kapitel beschriebenen Versuche wurde das CV-AFS-Gerät „Mercur“ mit Hg-Anreicherung an einem Edelmetallkollektor (vgl. Kapitel 3.4) eingesetzt.

5.1 Einfluss der Umgebungsluft

Die Umgebungsluft ist mit einem typischen Hg-Gehalt von 1 bis 4 ng Hg m⁻³ (als Hg(0)) [135-138] die größte Kontaminationsquelle. Zusätzlich ist zu bedenken, dass in chemischen Laboratorien gelegentlich mit Quecksilber gearbeitet wird, was die Werte in der Raumluft weiter erhöhen kann. Zur Minimierung der Exposition empfiehlt daher die *Environment Protection Agency* das Arbeiten in Laminarstromboxen, Gloveboxen und/oder Reinräumen [18].

Es zeigte sich jedoch, dass das Aufstellen des Geräts unter einer Laminarstrombox in einem Messlabor, in dem ausschließlich analytische Messungen im Spurenbereich durchgeführt werden, keinen ausreichenden Schutz vor Kontamination aus der Umgebungsluft bietet. In Zeitabständen von 5 Minuten durchgeführte Messungen einer 0,5 Vol.-%-igen hochreinen Salzsäure (Herstellung siehe Kapitel 5.2.1) zeigten, dass das Messsystem bereits nach ca. 12 Stunden Standzeit deutlich erhöhte Blindwerte aufweist, die sich erst nach mehrmaligem Spülen des Systems mit 0,5 Vol.-% HCl stabilisieren und dann immer noch sehr viel höher sind, als die Blindwerte bei der gleichen Messung in einem Reinraum (Abbildung 11).

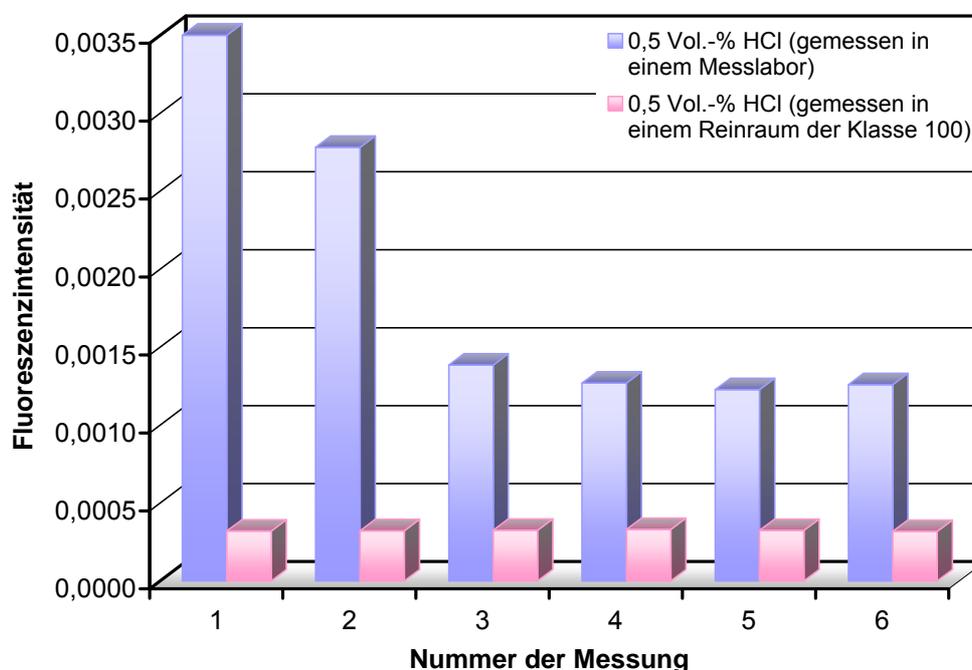


Abbildung 11 Einfluss der Umgebungsluft auf Hg-Blindwerte; Messungen im Abstand von 5 Minuten nach einer 12-stündiger Messpause

Das AFS-Spektrometer wurde daher in einem Reinraum aufgebaut und betrieben. Die Messungen am Beispiel der 0,5 Vol.-% HCl bestätigen, dass die effektive Hg-Kontamination des Systems durch den Betrieb im Reinraum deutlich reduziert wird. Darüber hinaus ist auch die Stabilität der Blindwerte gegeben, d.h. ein längeres Spülen des AFS-Spektrometers mit 0,5 Vol.-% HCl vor dem Einsatz ist nicht erforderlich (vgl. Abbildung 11).

Der für diese Arbeit zur Verfügung stehende Reinraum wurde nach den Richtlinien für die Reinraumklasse 100 aufgebaut und auch entsprechend genutzt. Das Arbeiten des Systems mit 50% gefilterter frischer Luft und 50% umgewälzter Luft verringert offenbar auch die Kontaminationsgefahr durch den Hg-Eintrag aus den benachbarten chemischen Laboratorien. Beim Zurückhalten der Partikel in den hochwirksamen HEPA-Filtern (*engl. High Efficiency Particulate Air*) des Reinraumes wird wahrscheinlich auch ein Teil des elementaren Quecksilbers aus der Luft entfernt. Zur Vermeidung möglicher Kontaminationen durch das Arbeiten mit Hg-Standardlösungen wurden im Reinraum nur Lösungen mit Konzentrationen von maximal $2,5 \mu\text{g Hg l}^{-1}$ gehandhabt. Höher konzentrierte Lösungen wurden in einem separaten Labor angesetzt.

5.2 Reinigung der Reagenzien

Die Blindwertlimitierung des Nachweisvermögens der AFS erfordert auch für die eingesetzten Reagenzien hocheffiziente Reinigungsverfahren, die zum Teil selbst entwickelt wurden.

5.2.1 Reinigung von Salzsäure

Die Salzsäure wurde in dieser Arbeit für die Probenvorbereitung, das Ansetzen der Reduktions- und Trägerlösungen und die Herstellung weiterer Reagenzien, wie z.B. Bromchlorid, verwendet und kann deshalb einen merklichen Beitrag zum Gesamtblindwert leisten. Zur Reinigung kann man das in der Salzsäure enthaltene anorganische Quecksilber z.B. mit Natriumborhydrid zu elementarem Quecksilber reduzieren. Dazu wurden 500 ml konzentrierte Salzsäure mit 0,1 g NaBH_4 versetzt. Anschließend wurde das leichtflüchtige elementare Quecksilber mit einem Stickstoffstrom aus der Salzsäure ausgetragen. Der Stickstoff wurde vorher durch eine Aktivkohle/Schwefel-Säule geleitet (Herstellung siehe Kapitel 9.2) und so weitgehend von elementarem Quecksilber und anderen Hg-Spezies befreit, die eine

große Affinität sowohl zu Aktivkohle als auch zu Schwefel besitzen. Die Apparatur zur Entfernung von Hg aus konzentrierter Salzsäure ist in Abbildung 12 dargestellt.

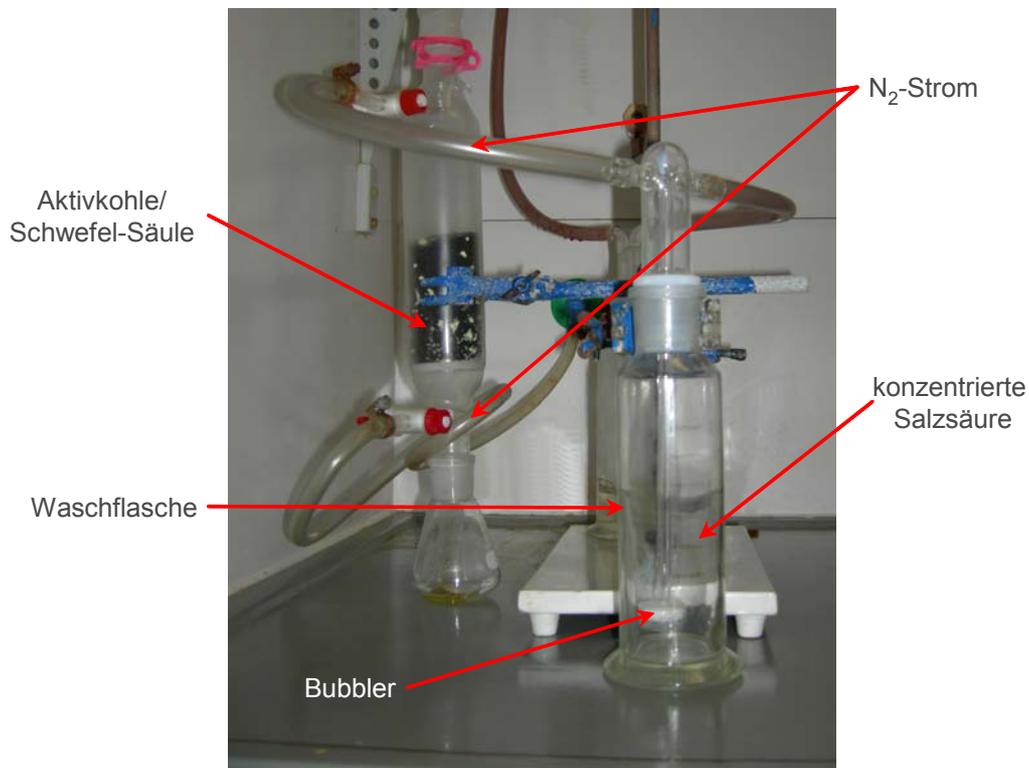


Abbildung 12 Apparatur zur Entfernung von Hg aus konzentrierter Salzsäure

Zur Bestimmung der optimalen Reinigungszeit wurde die Salzsäure vor der Reinigung und jeweils im sechsständigen Abstand auf die Hg-Kontamination überprüft. Dazu wurde die Salzsäure im relevanten Konzentrationsbereich angesetzt und mittels AFS auf Hg-Blindwerte untersucht. Die dabei erzielten Ergebnisse sind in Abbildung 13 aufgetragen.

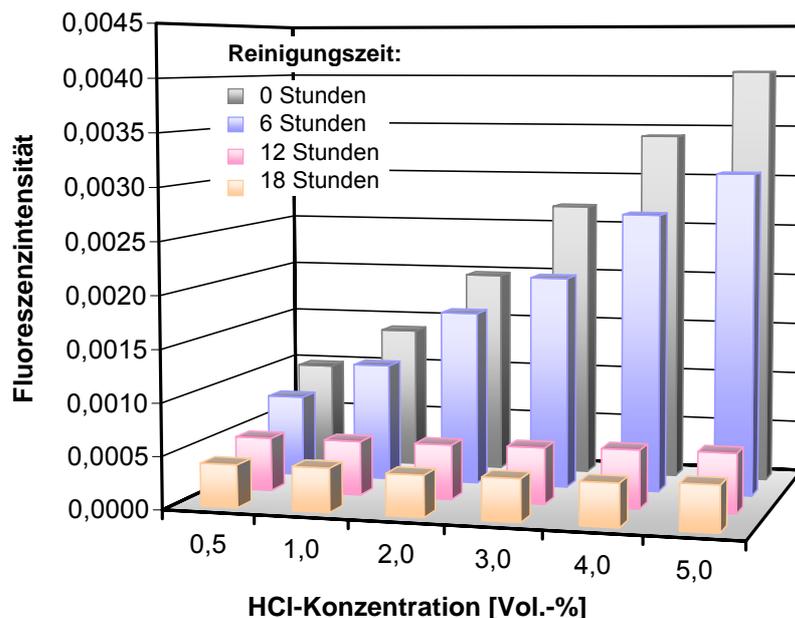


Abbildung 13 Vergleich der Hg-Kontamination in unterschiedlich behandelten Salzsäurelösungen

Es zeigte sich, dass zur effektiven Reinigung der Salzsäure mindestens 12 Stunden benötigt werden. Die so gereinigte Salzsäure wurde vor ihrem Einsatz durch ständige Blindwertmessungen überwacht. Nach dem jeweiligen Sicherstellen der Reinheit der Säure wurde diese in verschließbare Glasflaschen umgefüllt und im Reinraum aufbewahrt. Die verwendeten Glasflaschen wurden nach dem in Kapitel 5.3 beschriebenen Verfahren vorbehandelt.

5.2.2 Reinigung der Reduktionsmittel

Zur Erzeugung von Hg(0) wurden in den in dieser Arbeit entwickelten Online-Oxidations- bzw. Online-Reduktions-Fließsystemen Zinn(II)chlorid, Hydroxylamin und Natriumborhydrid eingesetzt (vgl. Kapitel 6.1 und 6.2). Sie wurden in reinsten, speziell für Hg-Analysen verfügbarer Qualität im Handel erworben (siehe Anhang Kapitel 9.9). Zusätzlich wurde ihr Beitrag zum Hg-Gesamtblindwert ermittelt. Dazu wurden Lösungen in für die Analysen typischen Konzentrationen angesetzt und hinsichtlich ihrer Hg-Blindwerte untersucht. Die Messungen ergaben, dass sich die Blindwerte der Hydroxylamin- und Natriumborhydridlösungen mit steigender Reagenzienkonzentration

tration nicht ändern, was die Reinheit der Substanzen bestätigt. In Abbildung 14 ist exemplarisch der Vergleich der Blindwerte von Hydroxylaminlösungen unterschiedlicher Konzentration dargestellt.

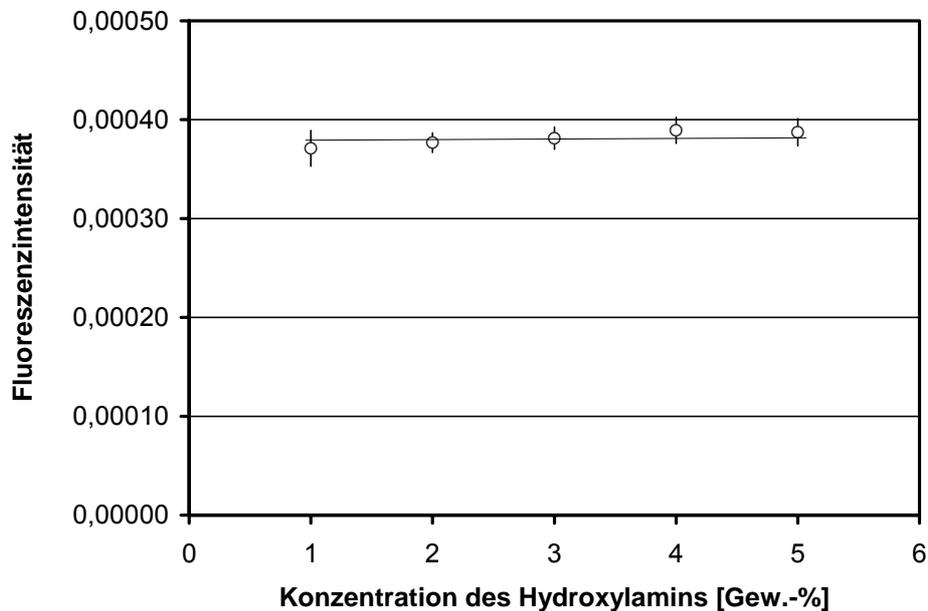


Abbildung 14 Hg- Blindwerte in Hydroxylaminlösungen unterschiedlicher Konzentration ($n=3$)

Diese Reduktionsmittel wurden daher ohne spezielle Vorreinigung eingesetzt.

Hg-Messungen in Zinnchloridlösungen ergaben dagegen, dass die Fluoreszenzintensitäten mit steigender SnCl_2 -Konzentration ebenfalls ansteigen (vgl. Abbildung 15). Laut EPA 1631-Vorschrift soll die Reinigung der Zinnchloridlösung mittels zwölfstündigem Durchleiten eines Stickstoffstroms erfolgen. Bei der Messung derart gereinigter SnCl_2 -Lösungen stellte sich jedoch heraus, dass keine Verbesserungen bezüglich der Hg-Kontamination auftraten.

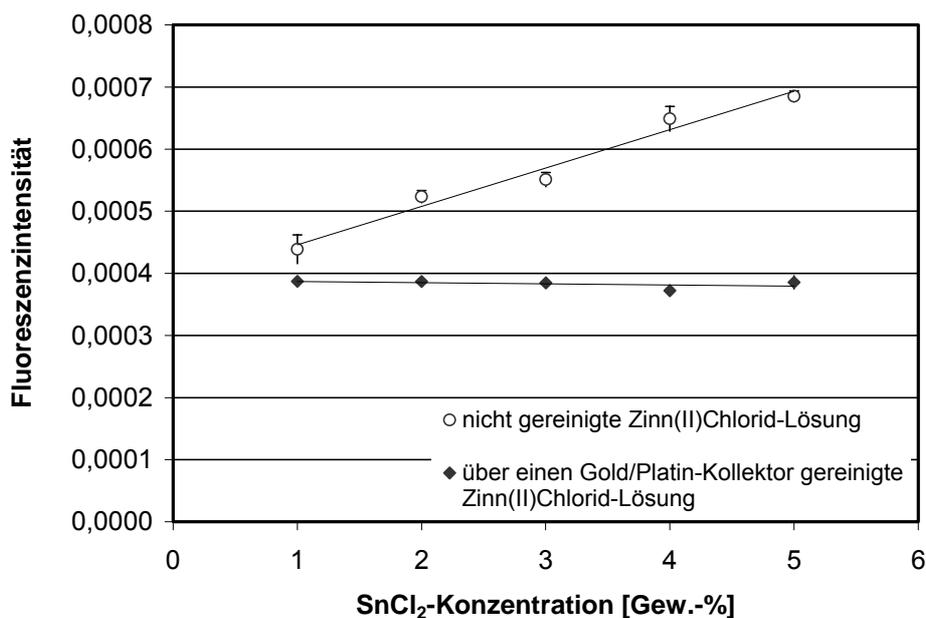


Abbildung 15 Vergleich der Blindwerte in nicht gereinigten und über einen Gold/Platin-Kollektor gereinigten SnCl₂-Lösung (n=3)

In dieser Arbeit wurden die Hg-Spuren deshalb durch das Leiten der SnCl₂-Lösung über einen Gold/Platin-Kollektor entfernen. Als Gold/Platin-Kollektor wurde dabei ein ca. 7 cm langes Quarzröhrchen mit einem Durchmesser von 5 mm verwendet, in den ein ca. 2 x 6 cm großes aufgerolltes Gold/Platin-Netz eingebracht wurde (Abbildung 16). Der Volumenstrom der Zinnchlorid-Lösung wurde auf 5 ml min⁻¹ festgelegt. Hierbei wird das in der Lösung vorhandene elementare Quecksilber direkt aus der Lösung an der Gold/Platin-Oberfläche abgeschieden. Dieses neue, wesentlich effektivere Verfahren basiert auf den in dieser Arbeit erstmals durchgeführten Untersuchungen, die in Kapitel 7.2 detailliert beschrieben werden.

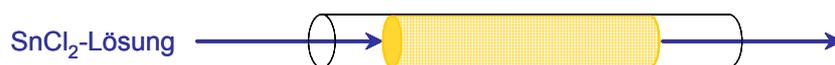


Abbildung 16 Gold/Platin-Kollektor zur Entfernung von Hg aus SnCl₂-Lösung (Seitenansicht)

Nach dieser sehr effektiven Reinigung der Zinnchloridlösungen tritt kein Anstieg der Hg-Blindwerte mit steigender SnCl_2 -Konzentration mehr auf (vgl. Abbildung 15).

Alle Reduktionslösungen wurden täglich frisch angesetzt.

5.2.3 Thermische Reinigung

Thermisch stabile Verbindungen wie Salze zur Herstellung von Modelllösungen oder Salze zur in situ Herstellung von Bromchlorid wurden mit dem Reinheitsgrad „Zur Analyse“ erworben und kurz vor dem Ansetzen der entsprechenden Lösungen mindestens 48 Stunden in einem Trockenschrank bei 220°C thermisch vorbehandelt. Abbildung 17 zeigt die Blindwerte von Bromchloridlösungen, die durch Zugabe von vorgereinigter Salzsäure (vgl. Kapitel 5.2.1) zu den Salzen Kaliumbromid und Kaliumbromat hergestellt wurden.

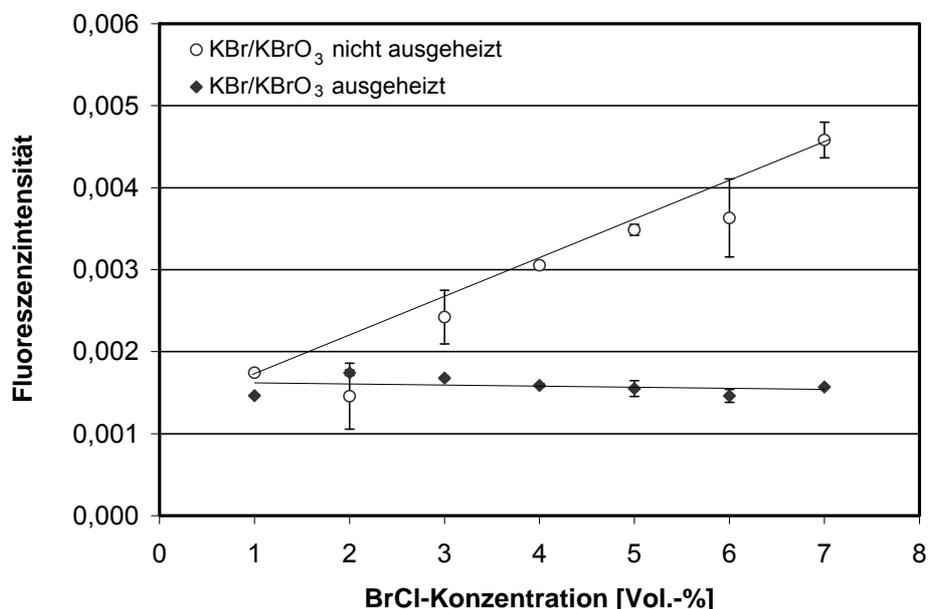


Abbildung 17 Vergleich der Blindwerte von BrCl -Lösungen hergestellt aus KBr und KBrO_3 in Salzsäure mit und ohne vorherige Reinigung durch Ausheizen der Salze ($n=3$)

Es ist deutlich zu sehen, dass die BrCl-Lösungen, die mit ausgeheizten Salzen hergestellt wurden, keine konzentrationsabhängige Hg-Kontamination mehr aufweist.

5.3 Reinigung der verwendeten Gefäße

Eine weitere ernstzunehmende Kontaminationsquelle, die zur Verfälschung der erhaltenen Ergebnisse führen kann, ist die Kontamination der verwendeten Gefäße. Insbesondere kann das nicht gleichmäßige Auftreten der Kontamination zu erheblichen systematischen Fehlern führen. In dieser Arbeit wurden Gefäße aus Borosilikatglas, Quarzglas und Perfluoralkoxy (PFA) verwendet, da diese sich hinsichtlich der Stabilität der Quecksilberlösungen am besten eignen [139].

Unabhängig von der Reinigungsmethode ist die konzentrationsbezogene Auftrennung der Gefäße sinnvoll, da so Querkontaminationen vermieden werden können. Tabelle 4 fasst die Arbeitsbereiche mit den entsprechenden Konzentrationen und den im Folgenden beschriebenen, dazugehörigen Reinigungsmethoden zusammen.

Tabelle 4 Hg-Konzentrationsbereiche und Reinigungsmethoden

	Hg-Konzentrationen	Reinigungsmethode
Bereich I	> 2,5 µg Hg l ⁻¹	Ausdämpfen
Bereich II	> 100 ng Hg l ⁻¹ bis 2,5 µg Hg l ⁻¹	Reinigung mittels BrCl-Lösung (Ein Zyklus)
Bereich III	> 25 ng Hg l ⁻¹ bis 100 ng Hg l ⁻¹	
Bereich IV	> 5 ng Hg l ⁻¹ bis 25 ng Hg l ⁻¹	Reinigung mittels BrCl-Lösung (Zwei Zyklen)
Bereich V	< 5 ng Hg l ⁻¹	

Die Reinigung der Kolben für Hg-Konzentrationen über 2,5 µg Hg l⁻¹ (Bereich I) erfolgte in einer Ausdampfapparatur mit Salpetersäuredampf für vier Stunden. Anschließend wurden die Gefäße dreifach mit ultrareinem Wasser (*engl. ultrapure water*, UPW) gespült, verschlossen und in einer Cleanbench unter einem Laminarstrom partikelarmer Luft aufbewahrt. Diese Methode ist für die Hg-Analytik im niedrigeren Konzentrationsbereich nicht geeignet. Die normierte EPA-Methode

schlägt hier ein sechs- bis zwölfstündiges Reinigen in einer 65 – 75°C heißen 4 N Salzsäure vor [18]. Eine andere Vorschrift empfiehlt, die Glas- und PFA-Gefäße zwei Stunden in 5%-iger HNO₃ und anschließend zweimal 2 Stunden in ultrareinem Wasser zu kochen [140,141]. Aufgrund der hohen Temperaturen entstehen bei beiden Methoden jedoch große Mengen an Säuredämpfen, was entweder spezielle Abzüge oder vollständig geschlossene Systeme erfordert.

Das in dieser Arbeit neu entwickelte Verfahren basiert auf der Reinigung der Gefäßoberflächen mit einer stark oxidierenden Bromchlorid-Lösung, die bei Raumtemperatur eingesetzt wird.

Die in den Konzentrationsbereichen II und III verwendeten Gefäße wurden mit einer 1 Vol.-% BrCl-Lösung aufgefüllt und zur Vermeidung von Querkontamination aus der Luft dicht verschlossen. Nach 48 Stunden wurden die Gefäße dreimal mit UPW gespült, erneut mit 1 Vol.-% BrCl-Lösung aufgefüllt und wieder verschlossen. Nach weiteren 48 Stunden und dreimaligem Spülen mit UPW wurden die Gefäße in einem Trockenschrank mit Umluft bei 260°C für zwölf Stunden getrocknet. Anschließend wurden die Gefäße in einen verschließbaren Plastikbeutel verpackt, der im Reinraum in einer geschlossenen Plastikbox aufbewahrt wurde. Die PFA-Gefäße wurden nicht getrocknet, sondern mit UPW aufgefüllt, ebenfalls verpackt und im Reinraum aufbewahrt. Zusätzlich muss sehr sorgfältig darauf geachtet werden, Beutel, die bereits zur Aufbewahrung „höher kontaminierter“ Gefäße eingesetzt wurden, für „niedriger kontaminierte“ Gefäße zu verwenden.

Die Gefäße der Konzentrationsbereiche II und III wurden nur einem Reinigungszyklus mit Bromchlorid ausgesetzt. Abbildung 18 zeigt Fluoreszenzsignale einer hochreinen 0,5 Vol.-% Salzsäure, die in unterschiedliche Messkolben eingefüllt wurde. Dabei zeigte sich, dass für Gefäße, die im Konzentrationsbereich IV und V eingesetzt wurden, ein Reinigungszyklus nicht ausreichend ist. Daher wurden die Gefäße nach dreifachem Spülen mit UPW erneut mit 1 Vol.-% BrCl-Lösung für zwölf Stunden stehen gelassen, wieder dreimal mit UPW gereinigt und im Trockenschrank mit Umluft bei 260°C über Nacht getrocknet. Die PFA-Gefäße wurden, wie bereits oben beschrieben, nicht getrocknet, sondern mit UPW aufgefüllt. Anschließend wurden die Gefäße ebenfalls in verschließbaren Plastikbeuteln je nach

Konzentrationsbereichen getrennt verpackt und in Plastikboxen im Reinraum aufbewahrt.

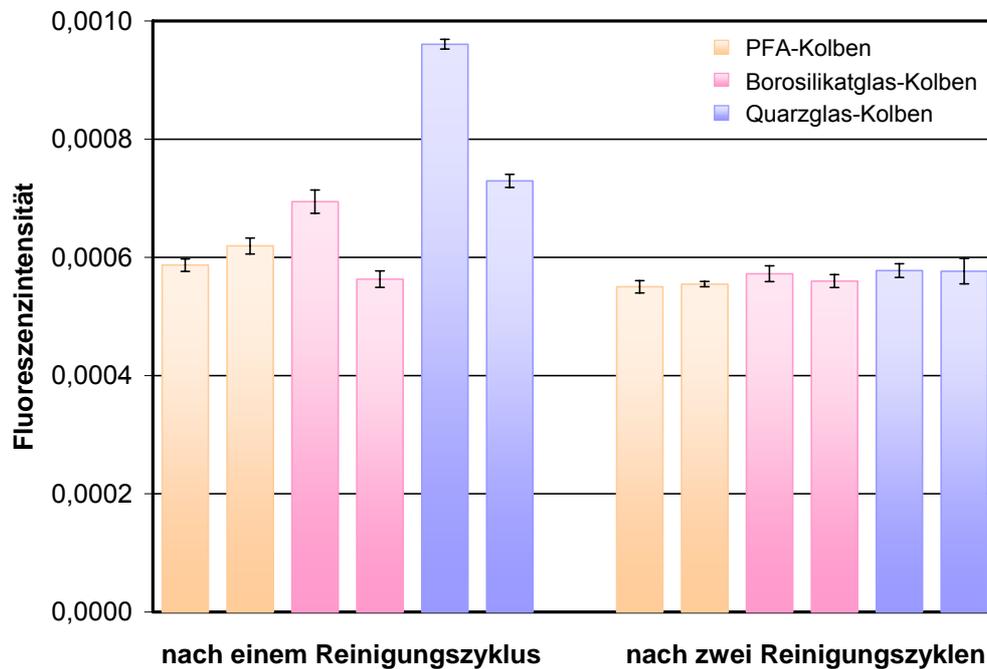


Abbildung 18 Vergleich der Hg-Kontamination verschiedener Messkolben nach einem bzw. zwei Reinigungszyklen; Messung einer 0,5 Vol.-% Salzsäure ($n=3$)

Zur Vermeidung von Querkontaminationen wurden in dem Labor, wo die beschriebene Reinigung mittels BrCl-Lösung erfolgte, keine Hg-haltigen Verbindungen und Lösungen mit Konzentrationen höher als $100 \mu\text{g Hg l}^{-1}$ gehandhabt.

5.4 Probennahme und -vorbereitung

Das Gelingen einer Analyse hängt in entscheidendem Maße von der Qualität der Probennahme und -vorbereitung ab. Ein unzulängliches Arbeiten bei diesen Analyseschritten führt zu Fehlern, die durch eine noch so gute nachfolgende Analyse nicht mehr zu korrigieren sind.

Die Einordnung der Fehlerquellen Probennahme und Probenvorbereitung im Vergleich zur eigentlichen Messung zeigt die in Abbildung 19 dargestellte Graphik.

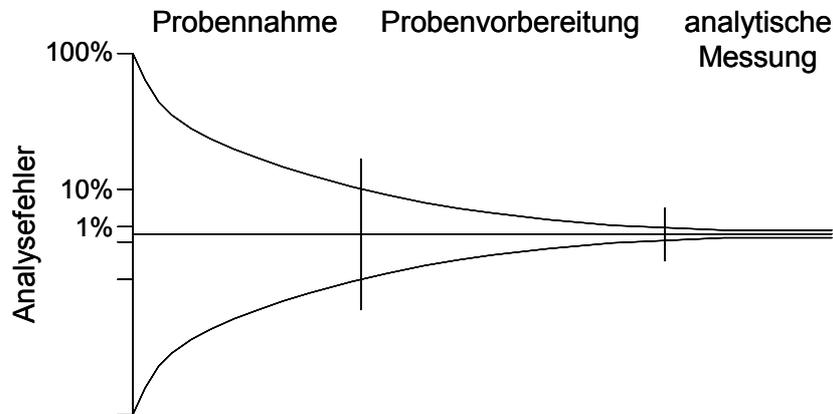


Abbildung 19 Fehlerquellen in der Analytik (nach Franklin) [127]

Bei der Probennahme aquatischer Proben für die Hg-Ultraspurenanalytik sollte insbesondere auf Analytverluste und die Vermeidung von Kontaminationen geachtet werden. Dazu müssen spezielle, saubere Gefäße verwendet und die Probe durch Zugabe geeigneter Chemikalien stabilisiert werden. Des Weiteren ist darauf zu achten, dass die Proben möglichst wenige Schwebstoffe enthalten, durch die es bei der Aufbewahrung der Probe zu Hg-Verlusten aufgrund von Adsorptionseffekten kommen kann. Nach der Probennahme kann es z.B. zu verstärktem Wachstum von Mikroorganismen kommen, die einen Teil des gelösten Quecksilbers sorbieren.

Die in dieser Arbeit verwendete Proben wurden daher unmittelbar nach der Probennahme durch einen 0,45 µm Filter filtriert.

Die Probennahme von Oberflächenwasser beschränkte sich hauptsächlich auf das Schöpfen der Probe in ein verschließbares Gefäß. Für die Entnahme einer Wasserprobe ohne Luftberührung wurde das Probegefäß vorab dreifach mit der Probe gespült, um eine ausreichende Konditionierung zu gewährleisten. Danach wurde die Probeflasche in das Wasser getaucht und unter Wasser verschlossen. Als Probegefäße wurden PFA-Flaschen verwendet. Die Proben wurden mittels 0,5 Vol.-% HCl stabilisiert und zur Vermeidung von Speziesumwandlungen [142,143] bei 4°C unter Lichtausschluss aufbewahrt.

5.5 Stabilität der Kalibrierlösungen

Die Stabilität der Hg-Kalibrierlösungen hängt genau wie die Stabilität der Hg-haltigen realen wässrigen Lösungen von Parametern wie dem pH-Wert und dem Gefäßmaterial ab [144-147]. Bei der Anwendung der üblichen Stabilisierungsreagenzien, wie beispielsweise Bromchlorid oder Kaliumdichromat, die stark oxidierende Eigenschaften besitzen, geht die Hg-Speziesinformation verloren [18,148]. In dieser Arbeit wurde daher zur Stabilisierung der Hg-Lösungen Salzsäure verwendet. Die Salzsäure verhindert dabei die Adsorption des Quecksilbers an die Gefäßwand [149]. In einer Versuchsreihe wurde der Einfluss der Salzsäure-Konzentration (0,5 bzw. 5 Vol.-%) und dem Gefäßmaterial (PFA, Borosilikatglas bzw. Quarzglas) auf die zeitliche Stabilität einer Hg(II)-Lösung der Konzentration 50 ng Hg l^{-1} untersucht. Dazu wurde der Hg-Gehalt der Lösung mittels Atomfluoreszenzmessungen in Zeitabständen von jeweils einer Stunde bestimmt (Abbildung 20).

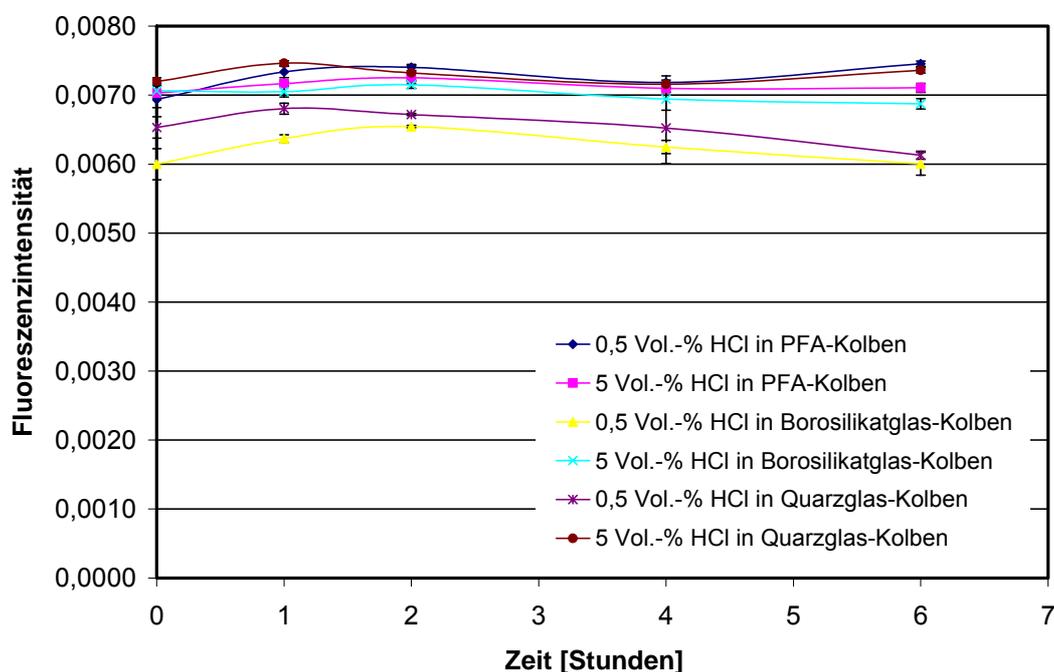


Abbildung 20 Zeitliche Stabilität einer Hg(II)-Lösung der Konzentration 50 ng Hg l^{-1} in Abhängigkeit der Salzsäure-Konzentration und des Gefäßmaterials ($n=3$)

Es fällt auf, dass unabhängig von der Salzsäure-Konzentration und dem Gefäßmaterial immer zuerst eine geringfügige Messwertzunahme erfolgt. Für diese innerhalb der ersten Stunde beobachtete Signalzunahme ist wahrscheinlich eine anfängliche spontane Adsorption des Quecksilbers an die Gefäßwände verantwortlich. Das Quecksilber wird dann wieder abgegeben und im Falle der Lösungen, die mit 0,5 Vol.-% HCl stabilisiert wurden, später wieder langsam adsorbiert. Da die Gefäße fest verschlossen waren, kann ein Hg-Verlust in die Luft ausgeschlossen werden.

Die zeitlichen Schwankungen innerhalb von sechs Stunden liegen für alle Gefäßmaterialien und HCl-Konzentrationen im Bereich zwischen 1,2 und 4,0%. Somit hat das Gefäßmaterial keinen nennenswerten Einfluss auf die Hg-Stabilität. Die 5 Vol.-% HCl weist zwar besser stabilisierende Eigenschaften für Hg(II)-Lösungen auf, da jedoch mit sinkendem pH-Wert die Umwandlung des Monomethylquecksilbers in anorganisches Quecksilber gefördert wird [144], wurden alle Kalibrierlösungen mit 0,5 Vol.-% HCl stabilisiert und maximal 4 Stunden verwendet.

6 Entwicklung und Optimierung von Online-Verfahren zur Gesamtquecksilberbestimmung im Ultraspurenbereich

Für die Bestimmung des Gesamtquecksilbergehalts mittels Kaltdampftechnik in wässrigen Proben eignen sich grundsätzlich zwei Varianten. Die erste Variante basiert auf einer Oxidation der in der Probe vorhandenen Hg-Spezies zu anorganischem Quecksilber und nachfolgender Reduktion zu elementarem Quecksilber. Dieses wird dann mit einem Inertgasstrom ausgetrieben und elementanalytisch erfasst. Alternativ können die Quecksilberverbindungen direkt mit einem starken Reduktionsmittel zu Hg(0) reduziert werden. In dieser Arbeit wurden beide Möglichkeiten aufgegriffen und zwei Online-Verfahren zur Gesamtquecksilberbestimmung im Ultraspurenbereich entwickelt und optimiert. In den Kapiteln 6.1 und 6.2 werden diese Verfahren näher beschrieben.

6.1 Entwicklung und Optimierung eines Online-Oxidations-Verfahrens zur Gesamtquecksilberbestimmung

Seit Ende der 60-er Jahre wurden zahlreiche Verfahren zur Gesamtquecksilberbestimmung entwickelt. Die Kaltdampftechnik, die erstmals von *Hatch* und *Ott* entwickelt wurde [150], gehört zu den klassischen Methoden in der Quecksilberanalytik. Eine der wichtigsten Voraussetzungen für diese Methode ist die Oxidation der Quecksilberspezies zu Hg²⁺, welches anschließend zu elementarem Quecksilber reduziert und dann der Kaltdampfmessung zugeführt wird.

Bisher untersuchte Oxidationsmittel sind Kaliumperoxodisulfat [84,85], Kaliumpermanganat [86], Kaliumdichromat [21], Bromid/Bromat [22,89] und Bromchlorid [18,19,87,88], wobei zur Oxidation natürlicher organischer Quecksilberverbindungen und von Hg-Komplexen insbesondere bei huminstoffreichen Proben meistens BrCl verwendet wird, da dieses Interhalogenid im Vergleich zu den anderen Oxidationsmitteln die höchste Oxidationskraft aufweist. Bromchlorid wird auch in den etablierten Methoden EPA 1631 („*Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry*“) und EN 13506 („Wasser-

beschaffenheit – Bestimmung von Quecksilber mittels Atomfluoreszenzspektrometrie“) verwendet [18,19]. Es wird jedoch zur vollständigen Oxidation aller Hg-Spezies, insbesondere in Süßwasserproben, wo bis zu 90% des gesamten Hg an die organische Matrix gebunden ist [151], eine Oxidationsdauer von mindestens 12 Stunden vorausgesetzt, was die Analysezeiten extrem verlängert. Daher wurden auch einige Online-Oxidations-Methoden zur Hg-Bestimmung mit BrCl in aquatischen Proben entwickelt, welche jedoch meist zusätzlich durch Mikrowellen oder UV-Licht unterstützt werden [87-89]. Die erreichten Nachweisgrenzen von 0,1 bis 25 ng Hg l⁻¹ für Meerwasserproben und 10 ng Hg l⁻¹ für Süßwasserproben sind aber für die Hg-Bestimmung in unbelasteten Gewässern bei weitem nicht ausreichend.

Deshalb ist die Entwicklung einer vollautomatisierten, schnellen und sensitiven Online-Oxidations-Messmethode zur Gesamtquecksilberbestimmung in wässrigen, gelegentlich auch huminstoffreichen Proben von großem Interesse. Als Oxidationsmittel wurde hierbei das Bromchlorid gewählt, das sich unter anderem bei den EPA Untersuchungen am besten bewährt hat.

6.1.1 Untersuchungen zur Optimierung des Messsystems

Abbildung 22 zeigt schematisch die wesentlichen Teilschritte des neu entwickelten Online-Oxidations-Systems mit CV-AFS-Detektion, das in das Fließsystem des in Kapitel 3.4 näher beschriebenen „Mercur“-Gerätes integriert wurde.

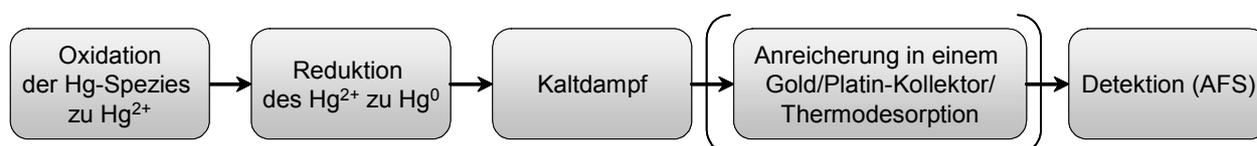


Abbildung 21 Teilschritte des Online-Oxidations-Verfahrens zur Gesamtquecksilberbestimmung

Die Oxidation mit BrCl wird in einem Schleifenreaktor bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Dabei wurde modifizierter Fluoralkoxy-Kunststoff (MFA) als Schlauchmaterial gewählt, da dieses neben der extrem glatten Oberfläche und den dadurch verringerten adsorptiven Eigenschaften eine sehr hohe chemische und thermische Beständigkeit aufweist. Die Reduktion des bei der Oxidation erzeugten Hg^{2+} zu $\text{Hg}(0)$ erfolgt mit Zinn(II)chlorid/Hydroxylamin in einer weiteren Reaktionschleife. Das elementare Quecksilber wird anschließend mit einem Argonstrom aus der Lösung in die Gasphase ausgetragen und in einem Gold/Platin-Kollektor angereichert. Nach der Thermodesorption wird das $\text{Hg}(0)$ einer AFS Zelle zugeführt und gemessen. Bei der Bestimmung höherer Hg-Konzentrationen kann die Anreicherung im Gold/Platin-Kollektor entfallen. Eine detaillierte Beschreibung aller Abläufe befindet sich im Kapitel 6.1.1.5.

Die im Folgenden dargestellten Optimierungsversuche wurden hauptsächlich mit Hg-Standardlösungen der Konzentration 5 ng Hg l^{-1} durchgeführt. Diese Quecksilberkonzentration entspricht dem maximalen natürlich vorkommenden Wert in unbelasteten Gewässern (vgl. Kapitel 2.5). Diese vergleichsweise hohe Konzentration wurde gewählt um sicherzustellen, dass alle chemischen Reaktionen auch in diesem Bereich quantitativ verlaufen.

6.1.1.1 Optimierung des Oxidationsschrittes im FIA-System

Zunächst wurde die Oxidation, der Kernschritt des neuen Verfahrens, hinsichtlich der BrCl-Konzentration, der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit untersucht und optimiert. Vorab wurde die Fluoreszenzintensität bei der Messung einer wässrigen MeHg^+ -Probe der Konzentration 5 ng Hg l^{-1} bei unterschiedlichen BrCl-Konzentrationen verglichen. Die Abhängigkeit der gemessenen Fluoreszenzintensitäten von der BrCl-Konzentration ist in Abbildung 22 aufgetragen.

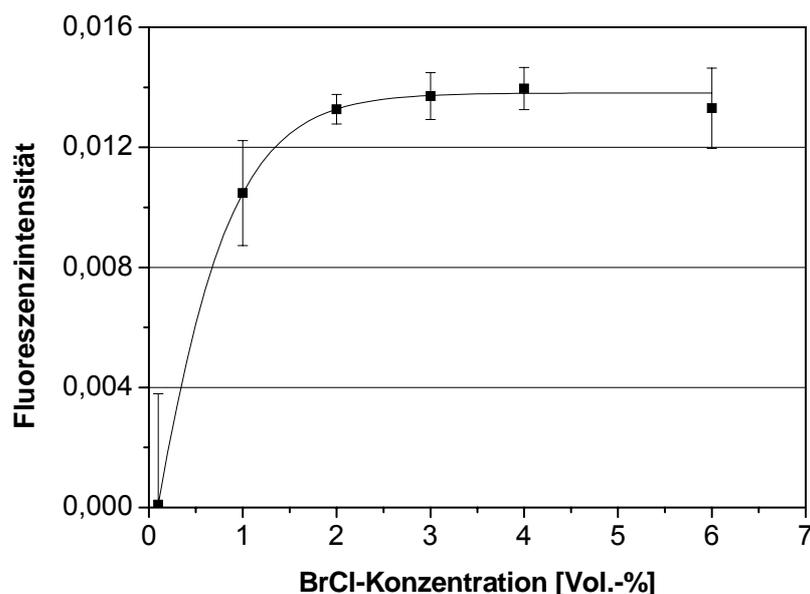


Abbildung 22 Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der BrCl-Konzentration bei der Messung einer wässrigen MeHg⁺-Lösung (5 ng Hg l⁻¹) (n=3)

Schon die Online-Oxidations-Messung der wässrigen MeHg⁺-Lösung mit 1 Vol.-% BrCl-Lösung zeigt eine deutliche Zunahme der Fluoreszenzintensität. Ab einer BrCl-Konzentration von 3 Vol.-% ist keine Erhöhung der Signale mehr zu erkennen. Für die weiteren Versuche wurde jedoch eine BrCl-Konzentration von 4 Vol.-% ausgewählt, damit die quantitative Oxidation in jedem Fall sichergestellt ist.

Der Einfluss der Reaktionstemperatur in der Oxidationsschleife wurde im Bereich von 25°C bis 80°C anhand von MeHg⁺-Standardlösungen im Konzentrationsbereich von 1 – 5 ng Hg l⁻¹ getestet. Abbildung 23 zeigt, dass die Fluoreszenzintensität mit steigender Temperatur von 25°C bis 55°C zunimmt. Zwischen den Signalintensitäten bei 55°C und 70°C ist jedoch kein signifikanter Unterschied mehr feststellbar. Die Signale bei 80°C entsprechen denen bei 70°C, die Standardabweichungen der Messungen steigen allerdings von 2,3% bei 70°C auf 8,2% bei 80°C. Infolgedessen wurden alle weiteren Optimierungsversuche bei 70°C durchgeführt.

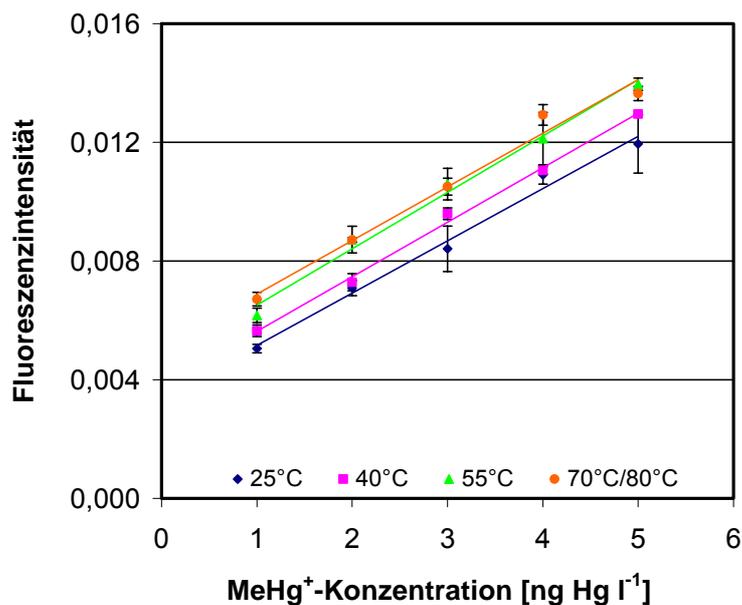


Abbildung 23 Einfluss der Temperatur auf die MeHg⁺-Online-Oxidation;
 $c(\text{BrCl}) = 4 \text{ Vol.-%}$ ($n=3$)

Nachfolgend wurde die Oxidation in Abhängigkeit von der Verweilzeit von Probe und Oxidationsmittel anhand von wässrigen MeHg⁺-Lösungen der Konzentrationen 0,5, 2,5 und 5 ng Hg l⁻¹ untersucht. Die Oxidationsdauer ist durch die Länge der Oxidationsschleife gegeben. Die in diesem Versuch erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 24 aufgetragen.

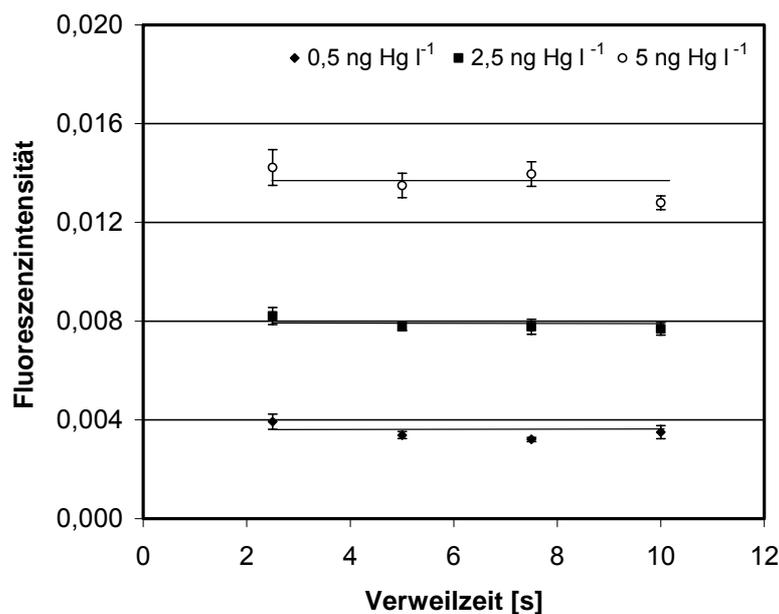


Abbildung 24 Einfluss der Verweilzeit von Probe und Oxidationsmittel auf die MeHg⁺-Online-Oxidation; c(BrCl) = 4 Vol.-% (n=3)

Aus Diagramm 24 ist ersichtlich, dass bei der Verlängerung der Verweilzeit von 2,5 auf 10 s keine signifikante Änderung der Signalintensitäten mehr auftritt, was auf eine vollständige Oxidation des Methylquecksilbers bereits nach 2,5 s hindeutet. Bei den gewählten Volumenströmen (vgl. Kapitel 6.1.1.5) entspricht eine 1,5 m-lange Oxidationsschleife einer Verweilzeit von 7,5 s.

Das überschüssige Bromchlorid kann bei Austragung des elementaren Quecksilbers, das bei der Reduktion des anorganischen Quecksilbers entsteht (vgl. Kapitel 3.1.3), auch in die Gasphase übergehen. Dies kann Quencheffekte bei der Hg-Messung verursachen. Aus diesem Grund wird es bei den Batch-Verfahren unmittelbar vor der Messung mittels Hydroxylamin zerstört (Gleichung 9) [18].



Gleichung 9 Zerstörung von BrCl mittels NH₂OH

Der Einbau dieses Schrittes in das FIAS durch Anwendung einer 1,0 m-langen Reaktionsschleife führte allerdings zu einer Steigerung der Messwertschwankungen. Durch die direkte Zugabe des NH_2OH zur Zinn(II)chlorid-Reduktionslösung, die für die Reduktion des anorganischen Quecksilbers zu elementarem Hg verwendet wird, konnte dieses Problem gelöst werden. Bereits die NH_2OH -Konzentration von 1 Gew.-% ergab eine Absenkung der Standardabweichung von 3,8 auf 1,7%. Aus diesem Grund wurde die NH_2OH -Konzentration nicht mehr variiert und auf 1 Gew.-% festgelegt.

6.1.1.2 Optimierung des Reduktionsschrittes im FIA-System

Die in Gleichung 10 beschriebene Reduktion des anorganischen Quecksilbers verläuft bereits bei Raumtemperatur quantitativ.



Gleichung 10 Reduktion von Hg(II) mit Sn(II)

Daher wurden hier nur die Parameter Konzentration und Verweilzeit untersucht. Dabei wurde bei der Online-Oxidations-Messung einer MeHg^+ -Lösung der Konzentration von 5 ng Hg l^{-1} die SnCl_2 -Konzentration im Bereich von 0 bis 10 Gew.-% bzw. die Verweilzeit von 0,4 bis 2,8 s variiert. Die Verweilzeit zwischen der Probelösung und dem Reduktionsmittel ist hier durch die Länge der Reduktionsschleife gegeben. Bei den gewählten Volumenströmen (vgl. Kapitel 6.1.1.5) entspricht eine Reaktionszeit von 0,4 s einer 0,1 m-langen Reduktionsschleife. In Abbildungen 25 und 26 sind die Ergebnisse dieser beiden Versuche dargestellt.

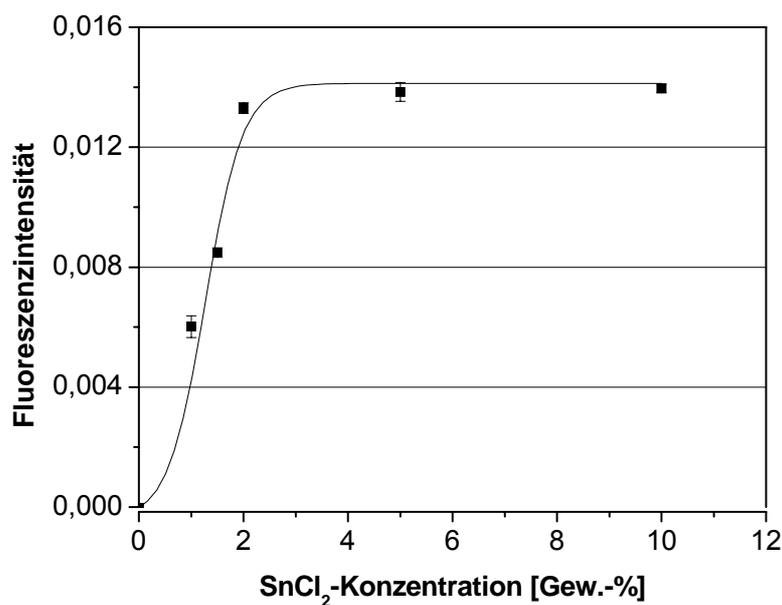


Abbildung 25 Abhängigkeit der Hg-Fluoreszenzintensität von der SnCl₂-Konzentration;
 $c(\text{MeHg}^+) = 5 \text{ ng Hg l}^{-1}$ ($n=3$)

Aus Abbildung 25 ist zu erkennen, dass bereits bei einer SnCl₂-Konzentration von 1 bis 2 Gew.-% eine rasche Zunahme der Signalintensität erfolgt. Bei weiterer Steigerung der SnCl₂-Konzentration ist hingegen keine Signalverstärkung mehr zu erkennen. Bei allen weiteren Untersuchungen wurde daher eine SnCl₂-Konzentration von 2 Gew.-% verwendet.

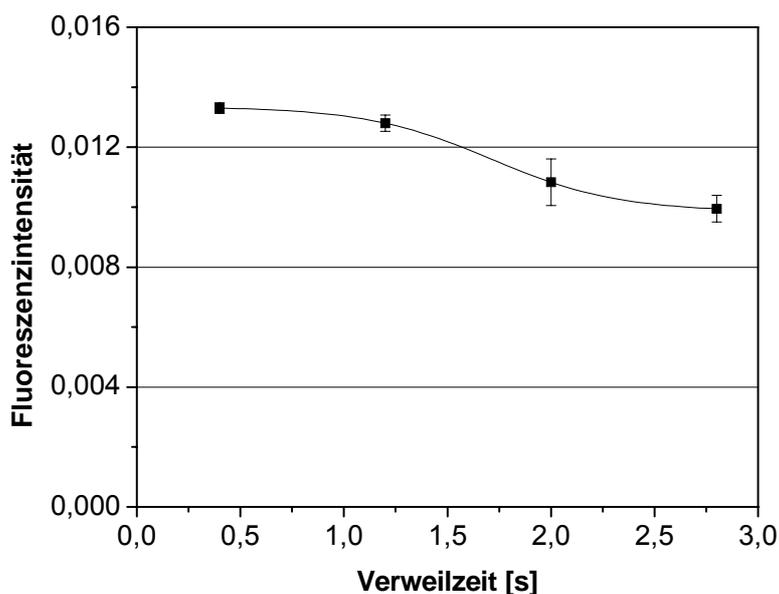


Abbildung 26 Abhängigkeit der Hg-Fluoreszenzintensität von der Verweilzeit von Probe und Reduktionslösung; $c(\text{MeHg}^+) = 5 \text{ ng Hg l}^{-1}$; $c(\text{SnCl}_2) = 2 \text{ Gew.-%}$ ($n=3$)

Die Verweilzeit von 0,4 s ist bereits ausreichend für eine vollständige Quecksilberreduktion (Abbildung 26). Längere Verweilzeiten, d.h. längere Reaktionsschleifen führen sogar zu einer leichten Abnahme der Signalintensität. Möglicherweise wirkt sich hier die größere Oberfläche der längeren Schläuche ungünstig aus d.h. es treten verstärkt Adsorptionsphänomene auf.

6.1.1.3 Untersuchungen zur Analytverschleppung im FIAS

Quecksilber, insbesondere $\text{Hg}(0)$, neigt zur Adsorption an Oberflächen. Dies kann zu unerwünschten Analytverschleppungen, sogenannten Memoryeffekten, innerhalb des Messsystems führen. Dadurch treten systematische Fehler auf, zudem kann das „gespeicherte“ Hg plötzlich bzw. in nicht planbarer Weise freigesetzt werden, was zu erheblichen Verfälschungen einzelner Analysen führen kann. Zur Minimierung der Analytverschleppung wurde im neu entwickelten FIAS als

Trägerlösung eine 0,5 Vol.-% HCl-Lösung verwendet, mit welcher das System nach jeder Messung gespült wird.

In einer Versuchsreihe wurden aufeinander folgend wässrige MeHg^+ -Standardlösung der Konzentration 20 ng Hg l^{-1} und verdünnte hochreine Salzsäure der Konzentration 0,5 Vol.-% gemessen, um mögliche Analytverschleppungen im FIAS zu untersuchen. 20 ng Hg l^{-1} ist die maximale mit dem neu entwickelten Verfahren gemessene Hg-Konzentration, die weit oberhalb natürlich vorkommender MeHg^+ -Konzentrationen liegt, d.h. die dort zu erwartenden Verschleppungen werden auf jeden Fall sehr viel geringer sein.

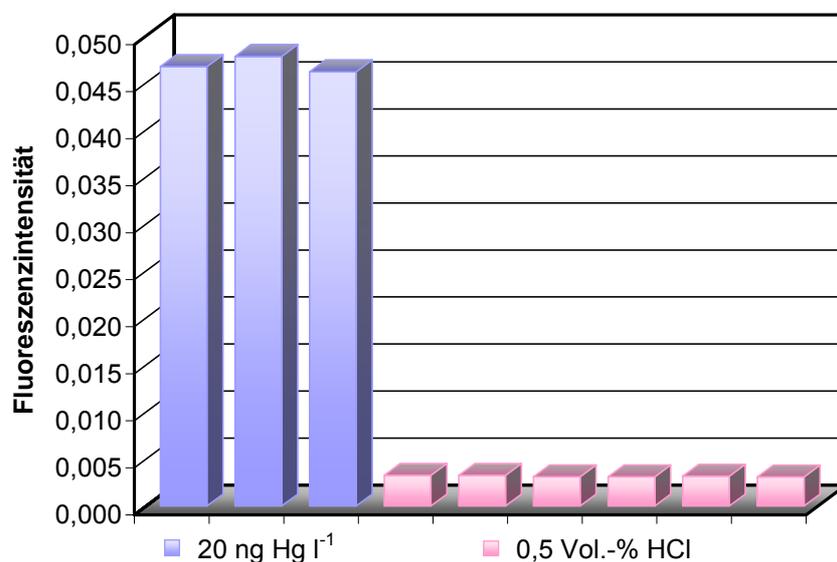


Abbildung 27 Alternierende Messung einer wässrigen MeHg^+ -Standardlösung (20 ng Hg l^{-1}) und einer 0,5 Vol.-% Salzsäure zur Untersuchung der Analytverschleppung im FIAS; Messungen im Zeitabstand von ca. 5 min

Abbildung 27 zeigt die normalen Blindwerte der hochreinen Salzsäure, d.h. es wurde kein Quecksilber von den vorangegangenen Versuchen mit hoher MeHg^+ -Konzentration verschleppt.

6.1.1.4 Einfluss von Matrixbestandteilen

Nach der Untersuchung der wässrigen Hg-Standardlösungen wurde das System durch die Messung realer aquatischer Proben getestet und im Hinblick auf Matrixresistenz weiter optimiert. Die Hg-Konzentration aller Modellösungen wurde ebenfalls wie bei den oben beschriebenen Versuchen auf 5 ng Hg l^{-1} festgelegt. Diese Konzentration wurde jedoch nicht anhand einer MeHg^+ -Standardlösung sondern mit Hg^{2+} - und MeHg^+ -Standard eingestellt, da beide Hg-Spezies unterschiedliches Verhalten gegenüber den Matrixbestandteilen aufweisen. Der Anteil des Methylquecksilbers variiert je nach Gewässerart und kann einen Wert mehr als 50 % erreichen (vgl. Kapitel 2.5), daher wurde das Verhältnis der Hg-Spezies 1 zu 1 gewählt.

Die wichtigsten Wasserinhaltsstoffe können in zwei Kategorien unterteilt werden: gelöste organische Materialien, insbesondere in Moorgewässerproben, und gelöste anorganische Salze, insbesondere in marinen Wasserproben. Die Konzentrationen dieser Matrixbestandteile variieren stark je nach Gewässerart.

Der für natürliche Gewässer typische Gehalt organischer Substanzen, der meistens mit der Angabe des gelösten organischen Kohlenstoffs (*engl. dissolved organic carbon*, DOC) gleichgesetzt wird, ist in Tabelle 5 für verschiedene Gewässerarten angegeben.

Tabelle 5 Typische DOC-Gehalte in verschiedenen natürlichen Gewässern [152]

Gewässerart	DOC [mg l^{-1}]
Meer	~ 0,5
Grundwasser	0,5 – 1,5
Regenwasser	0,5 – 2,5
Flusswasser	1,0 – 10,0
Eutrophe Seen	2,0 – 20,0
Sümpfe	10,0 – 50,0

Den größten Anteil des DOC bilden Huminstoffe [153]. Sie besitzen zahlreiche funktionelle Gruppen, wie beispielsweise Carboxyl-, Hydroxyl- und Aminogruppen,

die ionische Quecksilberspezies komplexieren können und so einen Einfluss auf die Online-Oxidation ausüben. Daher wurde zunächst die Verweilzeit durch das Einbringen einer 3,0 m-langen Oxidationsschleife auf 15 s verlängert. Nachfolgend wurde anhand einer Modelllösung der Konzentration 5 ng Hg l^{-1} ($\text{MeHg}^+ : \text{Hg}^{2+} = 1 : 1$) mit einem für Süßgewässer charakteristischen DOC-Gehalt von 10 mg l^{-1} die Online-Oxidation mit unterschiedlichen BrCl-Konzentrationen durchgeführt. Abbildung 28 gibt die Änderung der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der BrCl-Konzentration wieder.

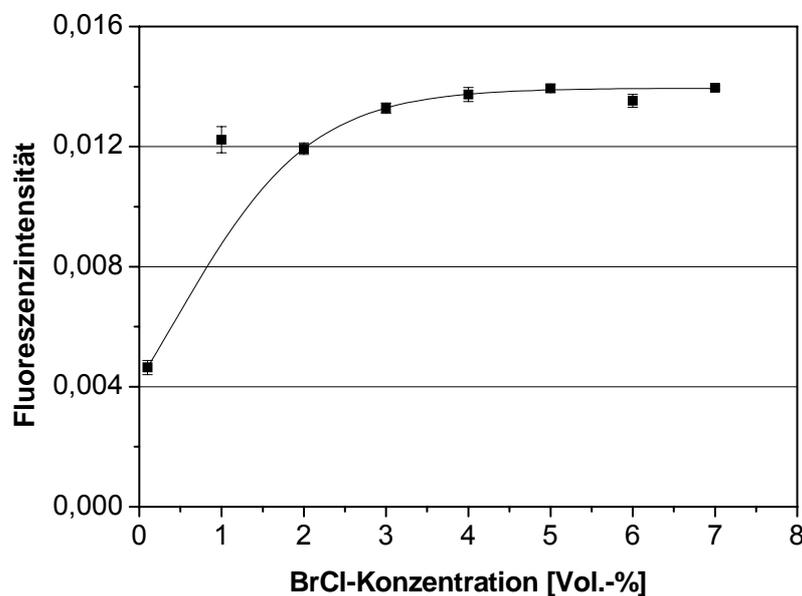


Abbildung 28 Einfluss der BrCl-Konzentration auf die Fluoreszenzsignalintensität bei der Messung einer MeHg/Hg(II)-Modelllösung, $c = 5 \text{ ng Hg l}^{-1}$ ($\text{MeHg}^+ : \text{Hg}^{2+} = 1 : 1$); $c(\text{DOC}) = 10 \text{ mg l}^{-1}$ ($n=3$)

Die Signalintensität steigt mit der BrCl-Konzentration von 0,1 bis 4 Vol.-% auf das Dreifache. Bei einer weiteren Erhöhung der BrCl-Konzentration ist jedoch kein Anstieg der Fluoreszenzintensität mehr feststellbar. Somit wurde für alle weiteren Versuche eine BrCl-Lösung der Konzentration von 4 Vol.-% festgelegt.

Zur Festlegung der Obergrenze des tolerierten DOC wurden wässrige MeHg/Hg(II)-Proben der Konzentration 5 ng Hg l^{-1} ($\text{MeHg}^+ : \text{Hg}^{2+} = 1 : 1$) mit unterschiedlichen DOC-Konzentrationen versetzt und gemessen. Die Änderung der Fluoreszenzsignalintensität mit steigendem DOC-Gehalt ist in Abbildung 29 wiedergegeben.

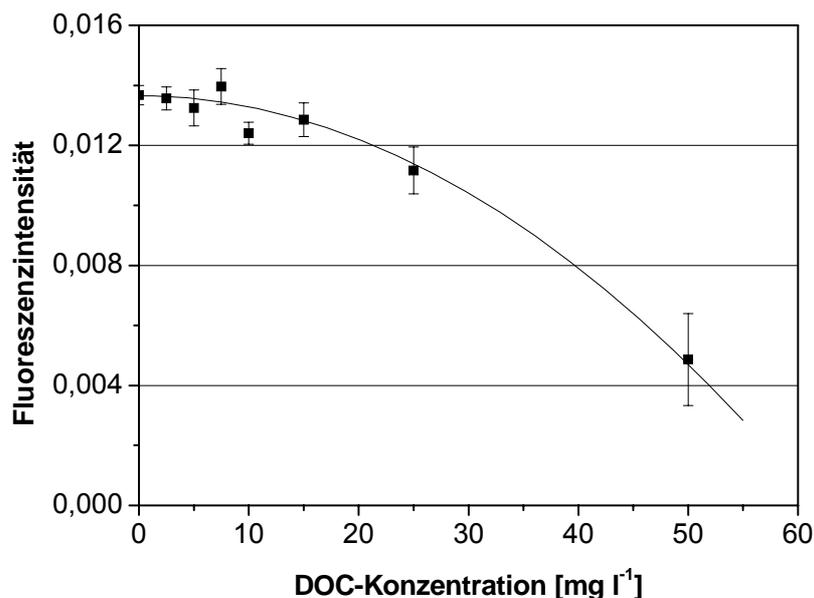


Abbildung 29 Einfluss des DOC-Gehalts auf die Fluoreszenzintensität bei der Messung einer MeHg/Hg(II)-Modelllösung, $c = 5 \text{ ng Hg l}^{-1}$ ($\text{MeHg}^+ : \text{Hg}^{2+} = 1 : 1$); $c(\text{BrCl}) = 4 \text{ Vol.-%}$ ($n=3$)

Es ist eine deutliche Signalschwächung ab 15 mg DOC l^{-1} erkennbar. Deshalb ist die Ermittlung des DOC-Gehalts vor der eigentlichen Hg-Bestimmung unerlässlich. Bei der Messung von Realproben mit größerem DOC sollte entweder die Konzentration des Oxidationsmittels erhöht werden, oder ein Standardadditionsverfahren angewendet werden. DOC-Konzentrationen $> 10 \text{ mg l}^{-1}$ treten in der Praxis aber nur sehr selten auf.

Natriumchlorid stellt mit durchschnittlich 35 g l^{-1} den Hauptanteil des im Meerwasser gelösten Salzes. Ein hoher Chloridgehalt kann aufgrund der komplexierenden Eigenschaften der Chloridionen gegenüber Hg^{2+} zu Interferenzen während der Messung führen. *Haase et. al.* zeigten, dass bei der Messung Hg-

haltiger Proben mittels CV-AAS ab einem Chloridgehalt von 36 g l^{-1} eine Signaldepression auftritt, was einen Hg-Minderbefund zur Folge hat [154]. In Meerwasser liegt die Cl^- -Konzentration durchschnittlich bei 19 g l^{-1} und ist somit nicht kritisch. In Süßgewässern liegt die Chloridionenkonzentration im mg l^{-1} -Bereich [155].

In einer Versuchsreihe wurde daher untersucht wie sich die Salinität bzw. die Chloridionen-Konzentration auf die Richtigkeit der Online-Oxidation auswirkt. Dazu wurde wässriger Hg-Standard im Konzentrationsbereich von 1 bis 5 ng Hg l^{-1} zu ultrareinem Wasser bzw. zur 3,5 Gew.-% NaCl-Lösung gegeben. 3,5 Gew.-% NaCl entspricht einer Chloridionen-Konzentration von 21 g l^{-1} . Die erhaltenen Messwerte sind als eine Wiederfindungsfunktion in Abbildung 30 dargestellt.

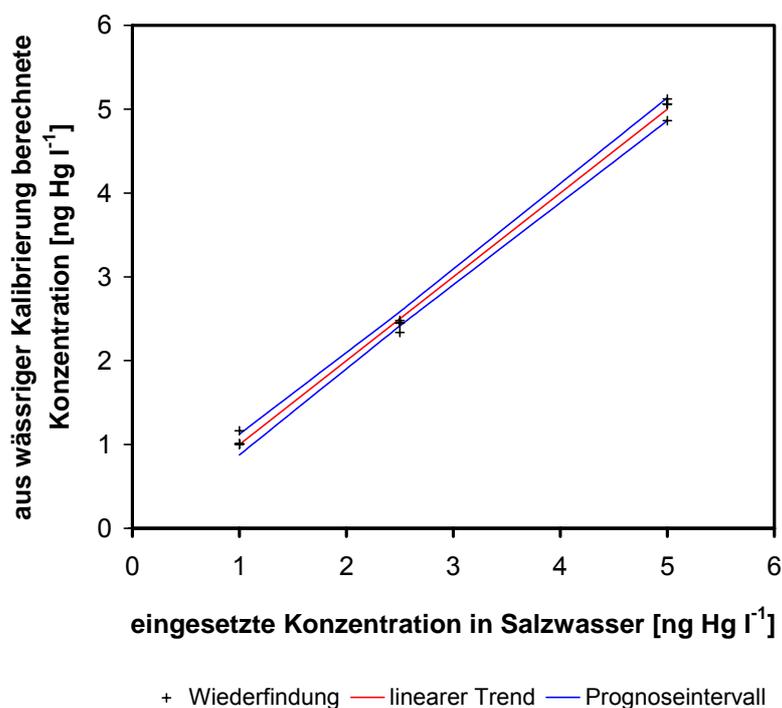


Abbildung 30 Wiederfindungsfunktion zur Überprüfung möglicher Interferenzen durch Salinität bzw. Chloridionen-Konzentration; Salinität ist durch NaCl-Konzentration wiedergegeben; $c(\text{NaCl}) = 3,5 \text{ Gew.-%}$ bzw. $c(\text{Cl}) = 21 \text{ g l}^{-1}$ ($n=3$)

Die Steigung der Wiederfindungsfunktion beträgt $1,00 \pm 0,04$, der Achsenabschnitt $0,01 \pm 0,13$. Demnach sind sowohl proportional-systematische als auch konstant-systematische Fehler auszuschließen.

Ein weiteres in Meerwasser vorkommendes Anion ist das Iodidion. Iod gehört im Vergleich zu Chlor mit $2 \mu\text{g l}^{-1}$ im Süßwasser und mit $50 \mu\text{g l}^{-1}$ im Meerwasser zu den Spurenelementen [156], jedoch sind Quecksilberiodid-Komplexe im Gegensatz zu Chlorokomplexen außerordentlich stabil. Die Komplexbildungskonstante für Quecksilber/Iodid beträgt 30,3 (pK), für Quecksilber/Chlorid 16,0 (pK) [157]. Zusätzlich kann Iodid die im System ablaufenden Redoxreaktionen beeinflussen. Aus diesem Grund wurde getestet, welche Iodid-Konzentration für die Gesamtquecksilberbestimmung mittels des neuen Online-Oxidationsverfahrens tolerierbar ist. Abbildung 31 zeigt die Änderung der Fluoreszenzintensität bei der Messung einer wässrigen $\text{MeHg}^+/\text{Hg(II)}$ -Probe mit einer Gesamtquecksilberkonzentration von 5 ng Hg l^{-1} ($\text{MeHg}^+ : \text{Hg}^{2+} = 1 : 1$) in Relation zum Iodid-Gehalt der Probe.

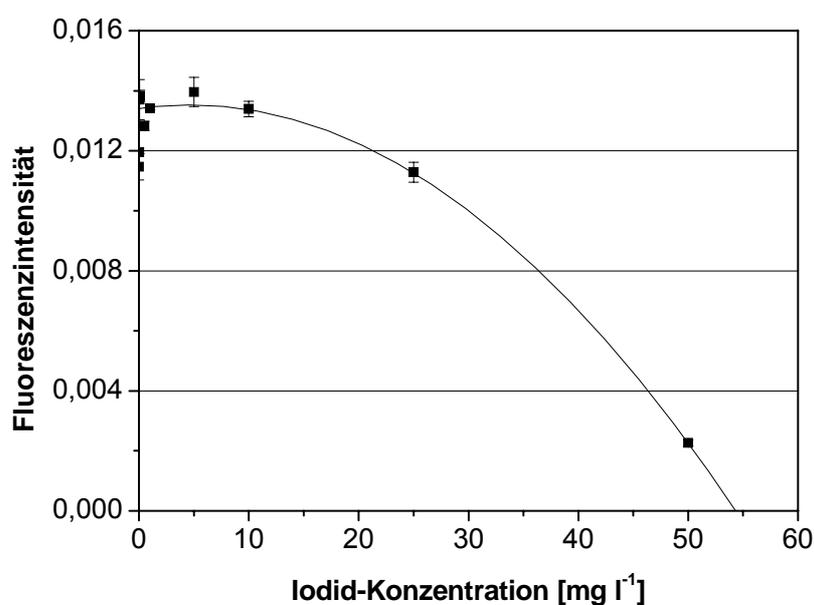


Abbildung 31 Einfluss der Iodid-Konzentration auf die Fluoreszenzintensität bei der Messung einer $\text{MeHg}/\text{Hg(II)}$ -Modelllösung, $c = 5 \text{ ng Hg l}^{-1}$ ($\text{MeHg}^+ : \text{Hg}^{2+} = 1 : 1$) ($n=3$)

Wie erwartet tritt eine Signaldepression auf, die sich jedoch erst ab einer Iodid-Konzentration von 10 mg I l^{-1} bemerkbar macht. Somit ist bei der Hg-Bestimmung in natürlichen Gewässern kein Matrixeinfluss durch Iodid zu erwarten.

6.1.1.5 Prinzipieller Ablauf der Analyse und optimierte Messparameter

Die Bestimmung des Gesamtquecksilbersgehalts mittels Online-Oxidation im FIA-System erfolgt vollautomatisiert und volumengesteuert. Durch einen 9 m-langen Probeschlauch (PS) wird ein Probenvolumen von 7 ml festgelegt. Nach dem Befüllen des Probeschlauchs wird die Probelösung mittels einer Trägerlösung zur Oxidation transportiert. Die Hg-haltige wässrige Lösung wird dazu mit Oxidationsmittel vermischt und in einem Oxidationsreaktor (OR) zu Hg^{2+} umgesetzt. Unter dem Oxidationsreaktor versteht man hier einen 3 m-langen gehäkelten MFA-Schlauch, der in einen Aluminiumzylinder eingebracht und mit Sand bedeckt ist, was gleich bleibende Temperaturen im Reaktor sicherstellt. Der Aluminiumzylinder befindet sich auf einer regelbaren, elektrisch gesteuerten Heizmatte. Das Hg^{2+} wird mit Hilfe einer Reduktionslösung in einer 0,1 m-langen Reduktionsschleife (RS) zu elementarem Quecksilber reduziert. Vor der Überführung des elementaren Quecksilbers in die Gasphase wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt (Kühlschleife: 0,3 m, KS), da ansonsten Wasserdampf mit in die Gasphase gelangt und bei der Messung Quencheffekte verursacht. Der Quecksilberdampf wird aus dem Gas-Flüssig-Separator entweder direkt in die Küvette zur Messung transportiert, oder zur Verbesserung der Sensitivität der Messmethode an einem Gold/Platin-Kollektor angereichert. Das am Gold/Platin-Kollektor abgeschiedene Quecksilber wird bei ca. 700°C desorbiert und mittels eines Argonstroms zur Messung transportiert. Das FIAS-System zur Bestimmung der Gesamtquecksilberkonzentration mittels Online-Oxidation ist in Abbildung 32 schematisch dargestellt.

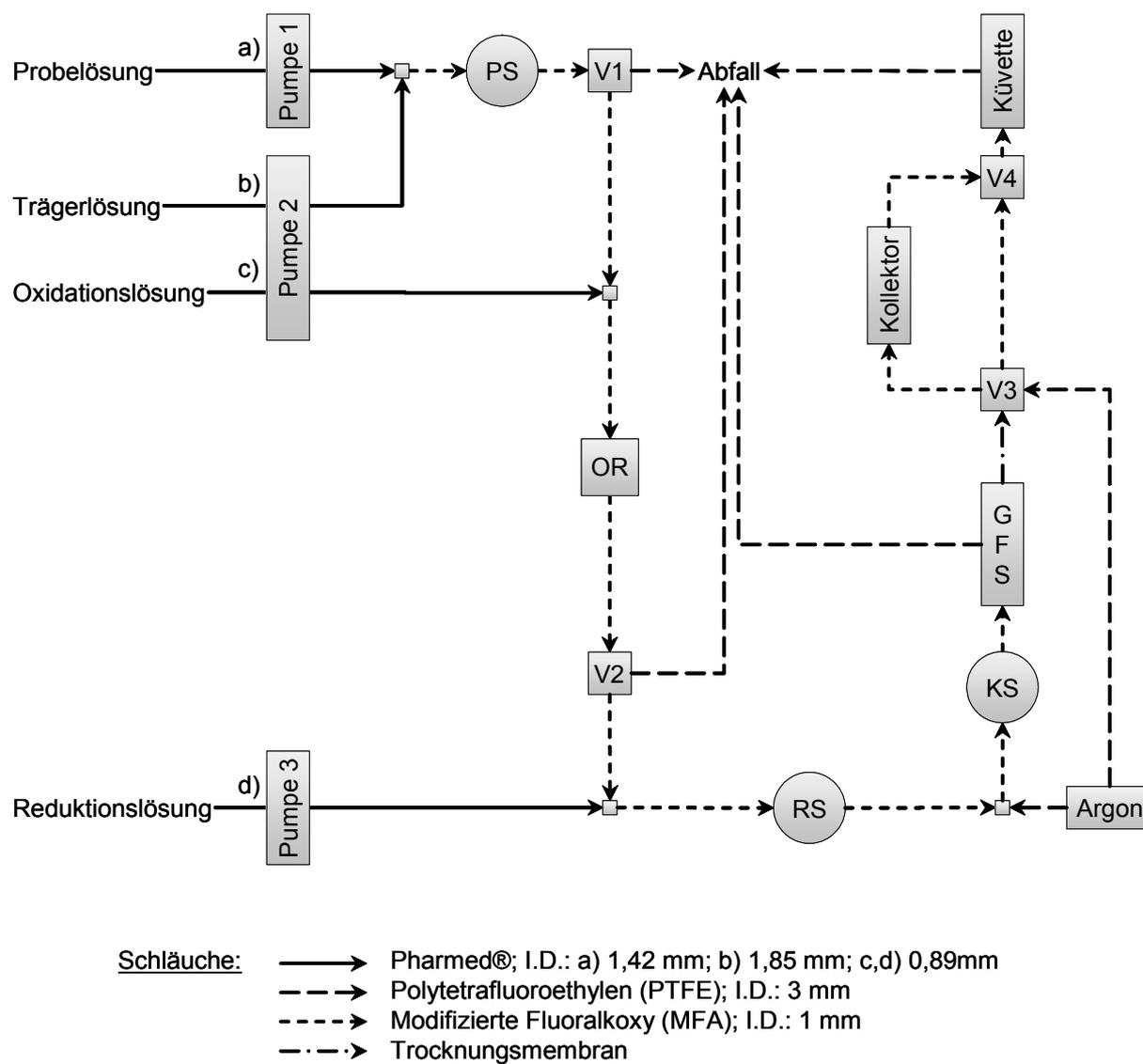


Abbildung 32 FIAS für die Online-Oxidation zur Gesamtquecksilberbestimmung (PS: Proben-schlauch; OR: Oxidationsreaktor; RS: Reduktionsschleife; KS: Kühlschleife; GFS: Gas-Flüssig-Separator; V: Magnetventil)

Die einzelnen Prozessschritte im FIAS sind den Tabellen 6 und 7 zu entnehmen.

Tabelle 6 FI-CV-AFS-Messprogramm zur volumengesteuerte Gesamtquecksilberbestimmung mittels Online-Oxidation ohne Anreicherung (P: Probe; T: Trägerlösung; O: Oxidationslösung; R: Reduktionslösung; GFS: Gas-Flüssig-Separator; V: Magnetventil)

Messschritt		Zeiten von Start [s]	Fließraten von P/T/O/R [ml min ⁻¹]	Magnetventil- position	Argon-Fließraten in GFS und Küvette [ml min ⁻¹]
1	Beladen des Proben- schlauchs	0-50	P: 11,2	V1: zu Abfall V2: unbenutzt V3: unbenutzt V4: unbenutzt	-
2	Spülen des System	51-60	S: 7,6 O: 2,0 R: 2,5	V1: zu OR V2: zu RS V3: zu V4 V4: zu Küvette	250
3	Nullmessung	61-65	S: 7,6 O: 2,0 R: 2,5	V1: zu OR V2: zu RS V3: zu V4 V4: zu Küvette	250
4	Reaktion*	66-85	S: 7,6 O: 2,0 R: 2,5	V1: zu OR V2: zu RS V3: zu V4 V4: zu Küvette	250
5	Spülen des System*	86-200	S: 7,6 O: 2,0 R: 2,5	V1: zu OR V2: zu Abfall V3: zu V4 V4: zu Küvette	250

* AFS-Messung bei 66-100 s von Start

Tabelle 7 FI-CV-AFS-Messprogramm zur volumengesteuerte Gesamtquecksilberbestimmung mittels Online-Oxidation mit Anreicherung (P: Probe; T: Trägerlösung; O: Oxidationslösung; R: Reduktionslösung; GFS: Gas-Flüssig-Separator; Koll: Kollektor; Kuv: Küvette; V: Magnetventil)

Messschritt		Zeiten von Start [s]	Fließraten von P/T/O/R [ml min ⁻¹]	Magnetventilposition	Argon-Fließraten [ml min ⁻¹]		
					GFS	Koll	Kuv
1	Beladen des Proben-schlauchs	0-50	P: 11,2	V1: zu Abfall V2: unbenutzt V3: unbenutzt V4: unbenutzt	-	-	-
2	Reaktion und Anreicherung	51-200	S: 7,6 O: 2,0 R: 2,5	V1: zu OR V2: zu RS V3: zu Kollektor V4: zu Küvette	250	250	-
3	Reinigen des Kollektors und der Küvette	201-215	-	V1: unbenutzt V2: unbenutzt V3: zu Kollektor V4: zu Küvette	-	250	250
4	Nullmessung	216-220	-	V1: unbenutzt V2: unbenutzt V3: zu Kollektor V4: zu Küvette	-	250	250
5	Thermo-desorption*	221-240	-	V1: unbenutzt V2: unbenutzt V3: zu Kollektor V4: zu Küvette	-	250	250
6	Kühlen und Reinigen des Kollektors und der Küvette*	241-280	-	V1: unbenutzt V2: unbenutzt V3: zu Kollektor V4: zu Küvette	-	250	250

* AFS-Messung bei 221-255 s nach dem Start

Alle weiteren optimierten Messparameter für die Gesamtquecksilberbestimmung mittels Online-Oxidation sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8 *Optimierte Messparameter zur Gesamtquecksilberbestimmung mittels Online-Oxidation*

Messparameter	Optimale Einstellung
Temperatur des Oxidationsreaktor	70°C
Oxidationsmittel	4 Vol.-% BrCl
Länge der Oxidationsschleife	3,0 m
Reduktionsmittel	2 Gew.-% SnCl ₂ + 1 Gew.-% NH ₂ OH in 3,6 Gew.-% HCl
Länge der Reduktionsschleife	0,1 m
Trägerlösung	0,5 Vol.-% HCl
Kühlschlauch	0,3 m

6.1.1.6 Analytische Daten

Die Analysezeit für eine dreifache Hg-Bestimmung beträgt 10 bzw. 15 Minuten. Das Probenvolumen für eine dreifache Hg-Bestimmung ist 28 ml. Aus den Kalibrierfunktionen beider Methoden lassen sich die in Tabelle 9 zusammengefassten analytischen Daten ermitteln.

Tabelle 9 Analytische Daten der Online-Oxidations-Methode mit und ohne Anreicherung zur Gesamtquecksilberbestimmung ($n=3$)

Parameter	Messung mit Anreicherung	Messung ohne Anreicherung
Steigung	$4,99 \cdot 10^{-3} \pm 0,52 \cdot 10^{-3}$	$4,45 \cdot 10^{-5} \pm 0,22 \cdot 10^{-5}$
Achsenabschnitt	$6,12 \cdot 10^{-3} \pm 0,03 \cdot 10^{-3}$	$3,22 \cdot 10^{-4} \pm 0,15 \cdot 10^{-4}$
Nachweisgrenze (berechnet aus der Kalibrierfunktion)	16 pg Hg l ⁻¹	0,89 ng Hg l ⁻¹
Bestimmtheitsmaß R ²	0,9943	0,9931
Relative Verfahrensstandardabweichung (berechnet aus der Kalibrierfunktion)	6,4 %	4,2 %

Beide Systeme sind mit Nachweisgrenzen von 16 pg Hg l⁻¹ bzw. 0,89 ng Hg l⁻¹ außerordentlich nachweisstark. Die Fluoreszenzintensitäten bei der Messung der Reagenzienblindwerte sind jeweils $0,00603 \pm 0,00009$ für die Messmethode mit Anreicherung und $0,00031 \pm 0,00001$ für die Messmethode ohne Anreicherung.

Die Bestimmungsgrenzen liegen bei 0,05 ng Hg l⁻¹ für Messungen mit Anreicherung bzw. 1 ng Hg l⁻¹ für Messungen ohne Anreicherung. Die Kalibrierfunktionen beider Methoden verlaufen bis 20 ng Hg l⁻¹ linear. Die Linearität bei höheren Hg-Konzentrationen ist sicher gegeben, wurde aber nicht überprüft, um Kontaminationen des FIAS zu vermeiden.

6.1.2 Validierung der entwickelten FIAS-CV-AFS-Methode

Die Validierung der oben beschriebenen Methode wurde anhand der Bestimmung der Quecksilbergehalte einer zertifizierten Referenzprobe und einer Realprobe durchgeführt. Das einzige kommerziell erhältliche Referenzmaterial ORMS-3 ist eine von *National Research Council Canada* (NRC-CNRC) bezogene Flusswasserprobe mit zertifiziertem Hg-Gehalt. Die Realprobe „Deininger Moor“ ist eine Moorwasserprobe, deren Hg-Konzentration unbekannt ist.

Der Gesamtquecksilbergehalt wurde durch Online-Oxidation bzw. der genormten EPA 1631-Vorschrift (vgl. Kapitel 9.6) ermittelt. Die daraus erzielten Ergebnisse sind in Abbildung 33 dargestellt.

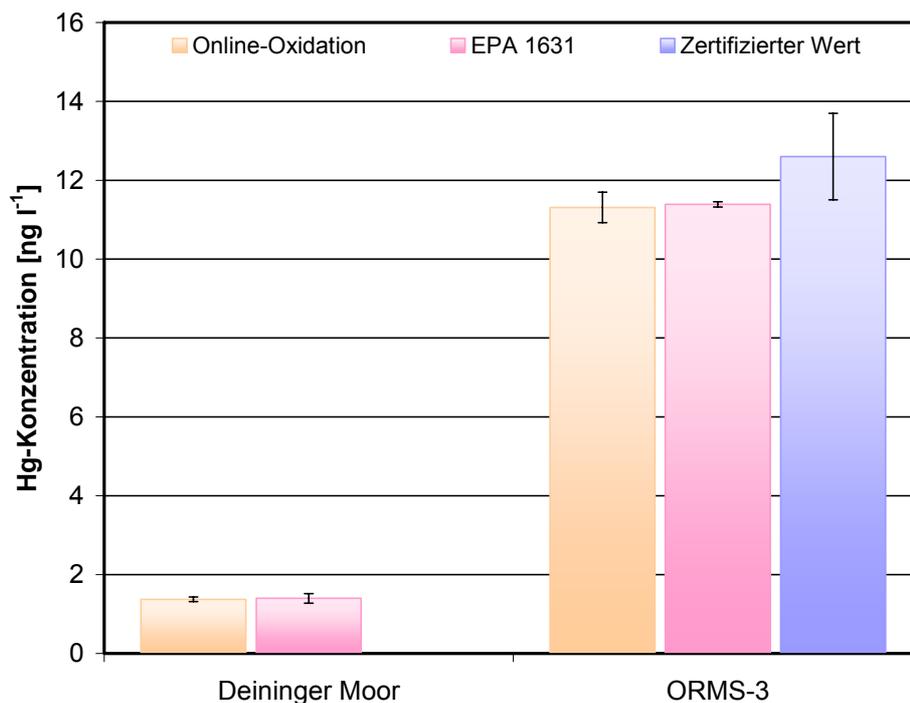


Abbildung 33 Hg-Gehalte der Proben „Deininger Moor“ und ORMS-3 gemessen mit dem Online-Oxidations-Verfahren bzw. nach der EPA 1361 Norm

Die mit der EPA 1361-Methode in der Probe „Deininger Moor“ gemessene Hg-Konzentration von $1,39 \pm 0,12 \text{ ng Hg l}^{-1}$ wurde mittels Online-Oxidations-Verfahren zu $98,29 \pm 4,25\%$ wiedergefunden. Die Hg-Bestimmung der Probe ORMS-3 ergibt mittels Online-Oxidations-Verfahren und der EPA 1361-Methode sehr gut überein-

stimmende Werte. Die gemessenen Hg-Werte der ORMS-3 Probe von $11,31 \pm 0,39 \text{ ng Hg l}^{-1}$ bzw. $11,39 \pm 0,07 \text{ ng Hg l}^{-1}$ sind etwas niedriger als der zertifizierte Hg-Wert von $12,60 \pm 1,10 \text{ ng Hg l}^{-1}$. Berücksichtigt man die Standardabweichung des zertifizierten Werts so liegt die gemessene Abweichung jedoch noch innerhalb des Schwankungsintervalls des Zertifikats.

6.1.3 Bestimmung des Gesamtquecksilbergehalts in Realproben

Der Quecksilbergehalt verschiedener natürlicher Gewässer wurde mittels des neu entwickelten Online-Oxidations-CV-AFS-Verfahrens bestimmt. In Kapitel 6.1.1.4 wurde gezeigt, dass für diese Methode ein DOC-Gehalt bis 15 mg l^{-1} tolerierbar ist. Deswegen ist neben der Hg-Bestimmung auch die Ermittlung des DOC erforderlich. Tabelle 10 fasst die gefundenen Hg- und DOC-Konzentrationen zusammen.

Tabelle 10 DOC und Hg-Konzentrationen in verschiedenen natürlichen Gewässern

Proben*		gesamt Hg-Gehalt [ng Hg l ⁻¹]	DOC-Gehalt [mg l ⁻¹]
Flusswasser	Rhein	$0,89 \pm 0,11$	2,5
	Mosel	$0,68 \pm 0,11$	3,6
	La Garonne	$1,07 \pm 0,12$	2,0
Seewasser	Starnbergersee	$0,27 \pm 0,09$	3,9
	Feringa See	$0,33 \pm 0,09$	2,8
	Echinger See	$0,51 \pm 0,07$	2,6
Moorwasser	Deiniger Moor	$1,38 \pm 0,06$	14,5
Meerwasser	Nordsee	$0,64 \pm 0,04$	-

* genaue Ortsbeschreibung siehe Kapitel 9.5 des Anhangs

Alle DOC-Werte liegen in dem für natürliche Gewässer zu erwartenden Bereich (siehe Tabelle 5). In den untersuchten Süßwasserproben ist der DOC-Gehalt $2,0 - 3,9 \text{ mg l}^{-1}$. Die Moorwasserprobe hat eine DOC-Konzentration von $14,5 \text{ mg l}^{-1}$. In Meerwasser ist der DOC-Gehalt generell viel kleiner als in Süßgewässern. Er lag daher auch unterhalb der Methodenachweisgrenze von 1 mg DOC l^{-1} .

Alle untersuchten Realproben können als unbelastet bezüglich Quecksilber eingestuft werden. Es ist trotzdem feststellbar, dass die Gewässer, die in industriell genutzten Gebieten liegen (Rhein, Mosel, La Garonne und Nordsee), etwas mehr Quecksilber enthalten ($0,64 - 1,07 \text{ ng Hg l}^{-1}$) als die, die aus dem unbelasteten Voralpengebiet stammen ($0,27 - 0,51 \text{ ng Hg l}^{-1}$). Eine Ausnahme bildet die Probe „Deininger Moor“, die zwar in derselben Region liegt, aber eine höhere Hg-Konzentration ($1,38 \text{ ng Hg l}^{-1}$) als alle anderen Realproben aufweist. Dieses kann auf den hohen DOC-Gehalt zurückgeführt werden: Es ist bekannt, dass Huminsäuren eine Remobilisierung des sedimentären und partikulären Quecksilbers begünstigen [70].

6.1.4 Zusammenfassung

Das neu entwickelte FIAS-CV-Verfahren ist eine schnelle Methode zur Bestimmung des Gesamtquecksilbers in wässrigen Proben. Die Hg-Bestimmung einer Probe benötigt nur ca. 15 min, was den Zeitaufwand im Vergleich zu der zwölfstündigen Oxidation des Batch-Verfahrens extrem verringert. Auch der Aufwand der Probenvorbereitung ist hier geringer, da die Probe lediglich angesäuert werden muss, so dass diese Methode optimal für eine Vor-Ort-Analyse ist. Durch die Optimierung des FIAS konnte eine quantitative Umsetzung organischer und anorganischer Hg-Spezies erreicht werden. Die dabei erzielte Nachweisgrenze von 16 pg Hg l^{-1} ist die mit Abstand niedrigste aller bisher bekannten CV-AFS-Verfahren. Die Empfindlichkeit und Präzision der neu entwickelten Messmethode ermöglicht Hg-Bestimmungen in Realproben im für natürliche Gewässer relevanten Bereich von pg bis wenige ng Hg l^{-1} .

Des Weiteren wurde die Methode auf mögliche Matrixinterferenzen untersucht. Tabelle 11 fasst die tolerierbaren Konzentrationen aquatischer Matrixbestandteile zusammen.

Tabelle 11 *Maximal tolerierbare Konzentration aquatischer Matrixbestandteile*

Matrixbestandteil	maximale tolerierbare Konzentration
Salinität	35 g l ⁻¹
Chlorid [Cl ⁻]	21 g l ⁻¹
Iodid [I ⁻]	10 mg l ⁻¹
Huminsäure [DOC]	15 mg l ⁻¹

Die Validierungsversuche anhand einer zertifizierten Referenzprobe und die Überprüfung der Hg-Konzentration in der Realprobe „Deininger Moor“ mit unbekanntem Hg-Gehalt mit dem normierten EPA 1631 Verfahren bestätigen die Richtigkeit der neuen Messmethode.

Somit kann die entwickelte Online-Oxidations-Methode für die Gesamtquecksilberbestimmung sowohl in Meerwasser als auch in See- und Flusswasser eingesetzt werden.

6.2 Entwicklung und Optimierung eines Online-Reduktions-Verfahrens zur Gesamtquecksilberbestimmung

Eine der am häufigsten angewandten Messmethoden zur Hg-Bestimmung ist die Kaltdampftechnik, die im Kapitel 3.1.3 näher beschrieben wurde. Für die Reduktion des Quecksilbers zu Hg(0) wird meistens Zinn(II)chlorid oder Natriumborhydrid verwendet. Sn(II) ist ein eher mildes Reduktionsmittel, das nur Hg²⁺ zu elementarem Quecksilber umsetzt und somit die vorherige Umwandlung aller Hg-Spezies in Hg²⁺ voraussetzt. Natriumborhydrid ist sehr viel reaktiver und erlaubt die direkte Reduktion vieler Hg-Spezies ohne deren vorherige Oxidation zu Hg²⁺. Die direkte Reduktion mittels NaBH₄ könnte daher das im Kapitel 6.1 beschriebene oxidative Online-Verfahren vereinfachen und gleichzeitig den Reagenzienverbrauch minimieren. Gleichzeitig entfällt die Notwendigkeit des Erhitzens der Probe mit dem aggressiven BrCl. Diese interessante Alternative wurde deshalb ebenfalls untersucht.

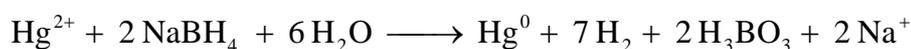
Natriumborhydrid wurde für die Hg(0)-Generierung mit anschließender Gesamtquecksilberbestimmung mittels CV-AAS erstmalig von *Toffaletti* und *Savory* eingesetzt [158]. Die Detektion des Hg-Kaltdampfes, der mittels NaBH₄ erzeugt wird, ist mit AFS im Vergleich zu AAS komplizierter, da zum Einen der entstehende Wasserstoff während der Messung Quencheffekte verursachen kann und zum Anderen das Methylquecksilberhydrid, welches nach der Reduktion des monomethylierten Hg gebildet wird, nicht mitdetektiert wird. Dies kann man jedoch umgehen, indem man die flüchtigen Hg-Spezies, Hg(0) und MeHgH an einem Gold/Platin-Kollektor anreichert und erst nach einer Thermodesorption detektiert.

Das FIA-System des in dieser Arbeit entwickelten Verfahrens ähnelt dem des standardmäßig eingesetzten *Mercur* der *Fa. Analytik Jena* (vgl. Kapitel 3.4). Dieses muss lediglich so optimiert werden, dass nicht nur die vollständige Reduktion der Hg-Spezies erfolgt, sondern das System vor der Messung auch frei von Wasserstoff ist. Außerdem muss sichergestellt werden, dass sich MeHgH am Kollektor abscheidet. Auch Matrixeinflüsse z.B. durch Huminstoffe oder Chloridionen, sollen erneut untersucht werden, um die Richtigkeit der Messmethode abzusichern. Des Weiteren ist es wichtig, die Methode auf Interferenzen zu testen, die durch natürlich vorkommende Hydridbildner, wie Arsen, Selen und Blei, verursacht werden können.

Abschließend soll die Richtigkeit der Methode durch die Messung einer Realprobe überprüft werden.

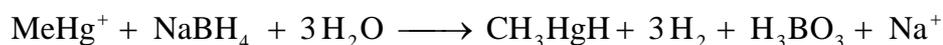
6.2.1 Verhalten verschiedener Quecksilberspezies bei der Reaktion mit Natriumborhydrid

Die Reduktion von anorganischem Quecksilber mit NaBH_4 und die nachfolgende Anreicherung des $\text{Hg}(0)$ an einer Gold/Platin-Oberfläche wird oft bei der Hg-Bestimmung mittels CV-AAS verwendet [9496] (Gleichung 11).



Gleichung 11 Reduktion von $\text{Hg}(II)$ mit NaBH_4

Bei der Reaktion des monomethylierten Quecksilbers mit Natriumborhydrid wurde zunächst davon ausgegangen, dass dabei auch eine direkte Reduktion zu $\text{Hg}(0)$ erfolgt. Anfang der 80-er Jahre berichtete *Devaud* jedoch über die Existenz des Methylquecksilberhydrids in methanolischer Lösung [159]. Die Entstehung und Stabilität dieser Verbindung in wässrigen Lösungen wurde später von zwei Gruppen, *Filippelli et.al.* und *Craig et.al.*, unabhängig von einander bewiesen (Gleichung 12) [160-163].



Gleichung 12 Bildung von Methylquecksilberhydrid bei der Reaktion von MeHg^+ mit NaBH_4

Das Methylquecksilberhydrid ist ebenso wie elementares Quecksilber eine flüchtige Verbindung und wird mit Argon in die Gasphase ausgetrieben.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass MeHgH an einer Gold/Platin-Oberfläche „angereichert“ werden kann und nach Erhitzen des Gold/Platin-Kollektors $\text{Hg}(0)$ freigesetzt wird. MeHg^+ -Standardlösungen wurden auf diese Weise mittels

AFS untersucht und zeigten mit zunehmender MeHg^+ -Konzentration auch linear ansteigende Fluoreszenzintensitäten (Abbildung 34).

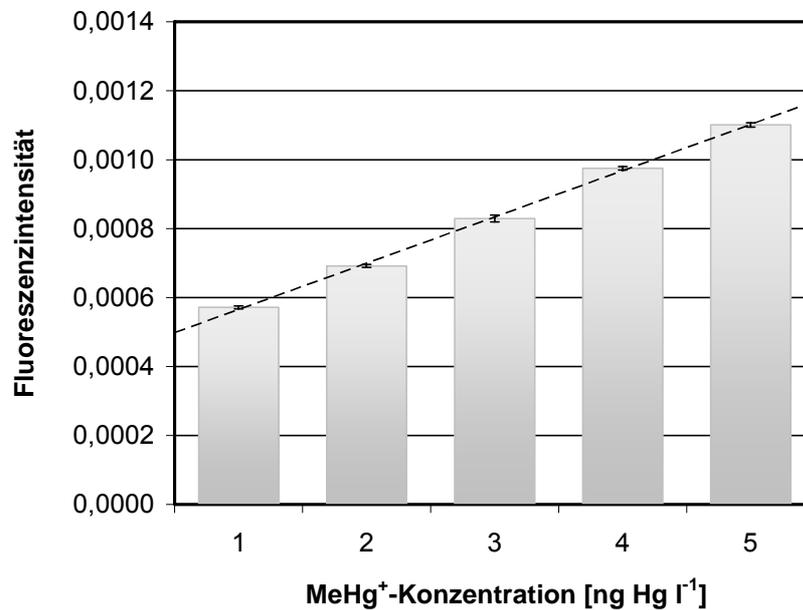


Abbildung 34 Änderung der Fluoreszenzintensität bei wachsender MeHg^+ -Konzentration

Es ist jedoch unklar, ob die Entstehung des elementaren Quecksilbers an der Gold/Platin-Oberfläche während der Adsorption oder infolge der Thermodesorption stattfindet. Für die Aufklärung dieser Frage wurde ein Versuch durchgeführt, dessen schematischer Aufbau in Abbildung 35 wiedergegeben ist.

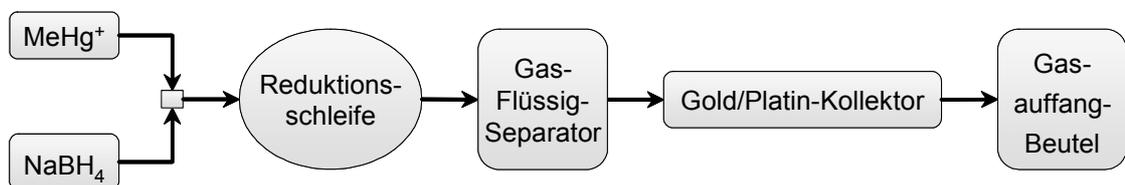


Abbildung 35 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Aufklärung der Adsorption des MeHgH an der Gold/Platin-Oberfläche

Eine MeHg^+ -Probe der Konzentration $1500 \text{ mg Hg l}^{-1}$ wurde mit Reduktionslösung (0,5 Gew.-% NaBH_4 in 0,05 Gew.-% NaOH) vermischt. Die sehr hohe MeHg^+ -Konzentration wurde gewählt, damit die Menge an Probegas für eine gaschromatographische Messung ausreichend ist. Nach Abtrennen der flüssigen Phase in einem Gas-Füssig-Separator, wurde das Gasgemisch bei Raumtemperatur über einen Gold/Platin-Kollektor geleitet und anschließend in einem Gas auffang-Beutel gesammelt.

Aus dem Gas auffang-Beutel wurden 3 ml Gas mit einer GC-Spritze entnommen, in einen Gaschromatographen injiziert und mittels Flamenionisations-Detektor (FID) gemessen. Als Referenzen wurden je 3 ml Wasserstoff und Methan gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 36 dargestellt.

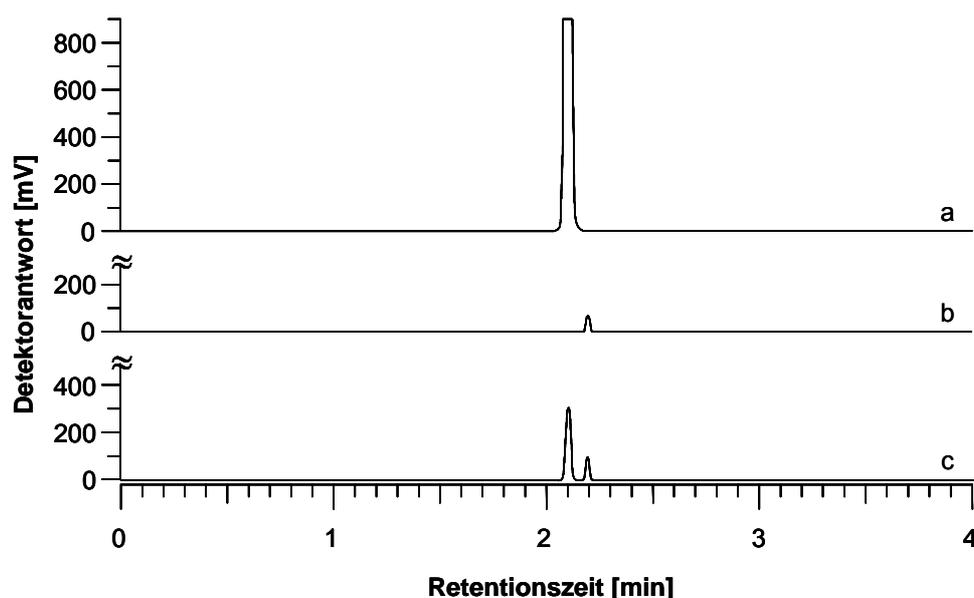
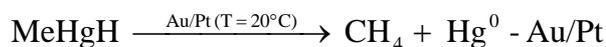


Abbildung 36 GC-FID-Messungen von a) Methan, b) Wasserstoff, c) Probe

Es ist deutlich zu sehen, dass bei der Messung der Probe zwei Signale bei den Retentionszeiten 2,1 und 2,2 min auftreten. Der Peak bei 2,1 min ist dem Methan zuzuordnen und der Peak bei 2,2 min dem Wasserstoff. Somit besteht das Gas der Probe aus einem Gemisch von Wasserstoff und Methan. Der Wasserstoff entsteht bei der Oxidation des NaBH_4 . Methan bildet sich bei der Adsorption des MeHgH an

der Gold/Platin-Oberfläche, d.h. Quecksilber wird folglich als Hg(0) amalgamiert (Gleichung 13).



Gleichung 13 *Adsorption von Methylquecksilbershydrid an einer Gold/Platin-Oberfläche*

6.2.2 Untersuchungen zur Optimierung des Messsystems

Die Methode wurde zunächst im Hinblick auf die Konzentration des Reduktionsmittels, die Reaktionszeit, welche durch die Reaktionsschleifenlänge und die Volumenströme gegeben ist, sowie das Probenvolumen untersucht und optimiert. Auch der Einfluss der Verweilzeit zwischen Quecksilber und Gold/Platin-Oberfläche auf die Hg-Messung wurde überprüft.

6.2.2.1 Optimierung der Reduktion

A. Konzentration von Natriumborhydrid

Bei der Wahl der Natriumborhydrid-Konzentration wurde nicht nur auf die quantitative Umsetzung des Quecksilbers geachtet, sondern auch auf Wasserstoffentwicklung (siehe Gleichungen 11 und 12), die ein heftiges Aufschäumen des Probe-Reagenzien-Gemisches im Gas-Flüssig-Separator verursacht. Daher wurde die NaBH₄-Konzentration in einem niedrigen Konzentrationsbereich von 0,001 bis 0,06 Gew.-% variiert. Abbildung 37 zeigt die Ergebnisse der Messung einer wässrigen Probe mit 5 ng Hg l⁻¹.

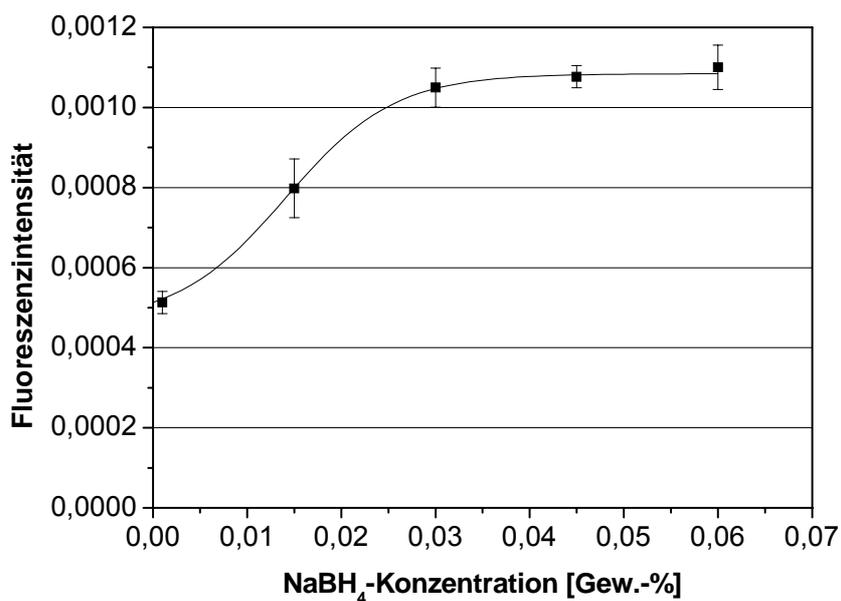


Abbildung 37 Abhängigkeit der Hg-Signalintensität von der NaBH₄-Konzentration bei der Messung einer wässrigen 5 ng Hg l⁻¹-Probe (n=3)

Die Messsignalintensität nimmt bei Änderung der NaBH₄-Konzentration von 0,001 bis 0,03 Gew.-% rasch zu. Bei der weiteren Erhöhung der Konzentration des Reduktionsmittels erfolgt jedoch kein weiterer Anstieg der Signale mehr. Für alle weiteren Optimierungen wurde dementsprechend eine NaBH₄-Lösung der Konzentration 0,03 Gew.-% verwendet. Die Wasserstoffentwicklung stellt bei dieser Konzentration noch kein Problem dar.

B. Länge der Reduktionsschleife

Die Länge der Reduktionsschleife bestimmt die Verweilzeit von Probe- und NaBH_4 -Lösung. Im folgenden Versuch wurde daher die Änderung der Hg-Signalintensität bei der Messung einer wässrigen Hg-Lösung der Konzentration 5 ng Hg l^{-1} unter Anwendung von 0,3 bis 2,0 m-langen Reaktionsschleifen untersucht.

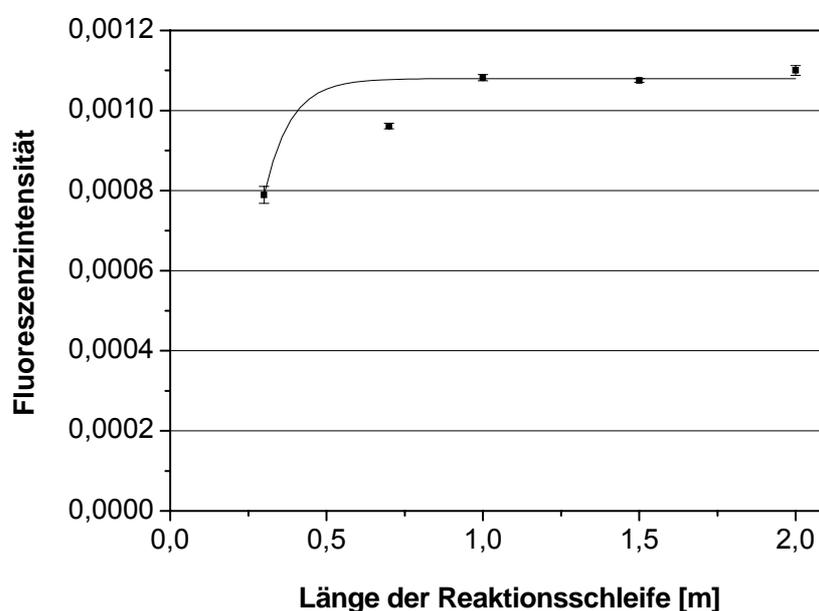


Abbildung 38 Einfluss der Reaktionsschleifenlänge auf die Fluoreszenzintensität bei der Messung einer wässrigen 5 ng Hg l^{-1} -Probe, $c(\text{NaBH}_4) = 0,03 \text{ Gew.-%}$ ($n=3$)

Aus Abbildung 38 ist ersichtlich, dass Schlauchlängen von 0,3 m und 0,7 m nicht ausreichen, um eine vollständige Reduktion zu gewährleisten. Die Länge von 1,0 m erweist sich als optimal, da es bei der weiteren Verlängerung des Schlauchs zu keiner nennenswerten Änderung der Fluoreszenzintensität kommt.

C. Volumenstrom des Reduktionsmittels

Der Volumenstrom der Reduktionslösung im FIAS wird durch die Wahl der Geschwindigkeit der Peristaltikpumpe und durch den Pumpschlauchdurchmesser eingestellt. Durch die Minderung der Fließgeschwindigkeit ist die zur Reaktion zugeführte Menge an NaBH_4 kleiner. Das kann einerseits die Reagenzienblindwerte minimieren und dadurch die Empfindlichkeit der Methode erhöhen, andererseits kann das eine nicht vollständige Hg-Reduktion zur Folge haben. In dieser Arbeit wurde die Auswirkung des Volumenstroms der Reduktionslösung von $1,6$ bzw. $3,3 \text{ ml min}^{-1}$ auf die Signalintensität bei der Messung 5 ng Hg l^{-1} in $0,5 \text{ Vol.-% HCl}$ und „analytfreier“ Salzsäure der Konzentration von $0,5 \text{ Vol.-%}$ getestet. In Abbildung 39 sind die erhaltenen Ergebnisse aufgetragen.

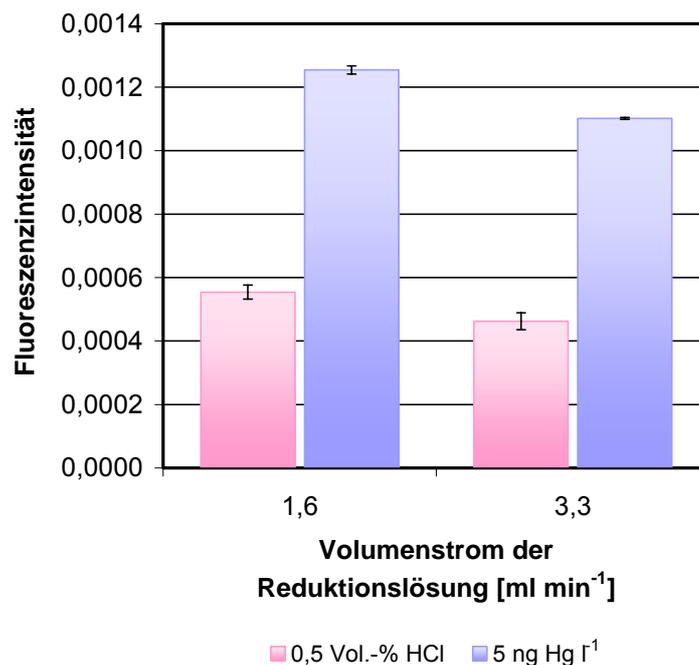


Abbildung 39 Änderung der Hg-Signalintensität in Abhängigkeit vom Volumenstrom der Reduktionslösung, $c(\text{Hg}) = 5 \text{ ng l}^{-1}$; $c(\text{NaBH}_4) = 0,03 \text{ Gew.-%}$ ($n=3$)

Statt der erwarteten Steigung der Fluoreszenzintensität bei höherem Volumenstrom wurde eine Signalabnahme sowohl bei der Blindwertmessung als auch bei der Messung der Hg-haltigen Probe beobachtet. Dies könnte an der erhöhten Wasserstoffentwicklung liegen, die zu einer Erhöhung der Geschwindigkeit

der Flüssigkeit und der Gase im Fließsystem führt. Dadurch werden die Verweilzeit des Probe-Reagenz-Gemisches im Reaktionsschlauch und die Kontaktzeit des Probegases mit dem Gold/Platin-Kollektor verkürzt. Dies wirkt sich offensichtlich negativ auf die Vollständigkeit beider Prozesse aus.

D. Probevolumen

Durch die Vergrößerung des Probenvolumens, das an der Gold/Platin-Oberfläche angereichert wird, kann die Empfindlichkeit der Analysemethode erhöht werden. Dies erfolgt im neu entwickelten FIAS durch die Verlängerung der Pumpzeit der Peristaltikpumpe, da es sich hier um ein zeitgesteuertes System handelt. Die Vergrößerung des Probevolumens von 4,5 ml auf 7,5 ml führte jedoch bei der Messung sowohl einer Hg(II)-Probe (5 ng Hg l^{-1}) als auch einer hochreinen 0,5 Vol.-% Salzsäure, zur Minderung der Fluoreszenzsignale (vgl. Abbildungen 40 und 41).

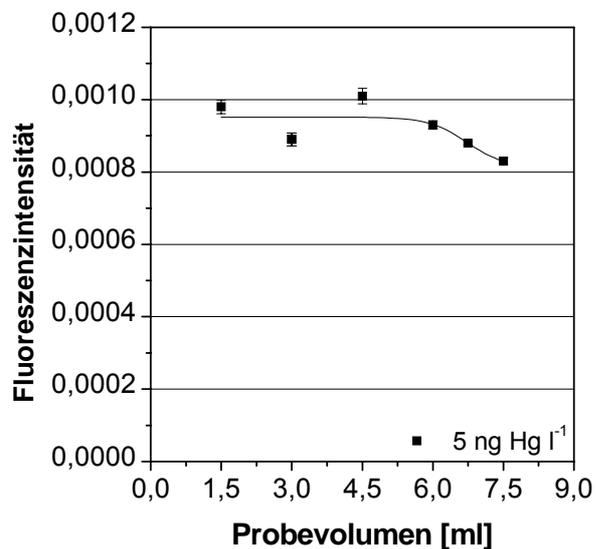


Abbildung 40 Einfluss des Probevolumens auf die Hg-Fluoreszenzintensität bei der Messung einer 5 ng Hg l^{-1} -Lösung; $c(\text{NaBH}_4) = 0,03 \text{ Gew.-%}$ ($n=3$)

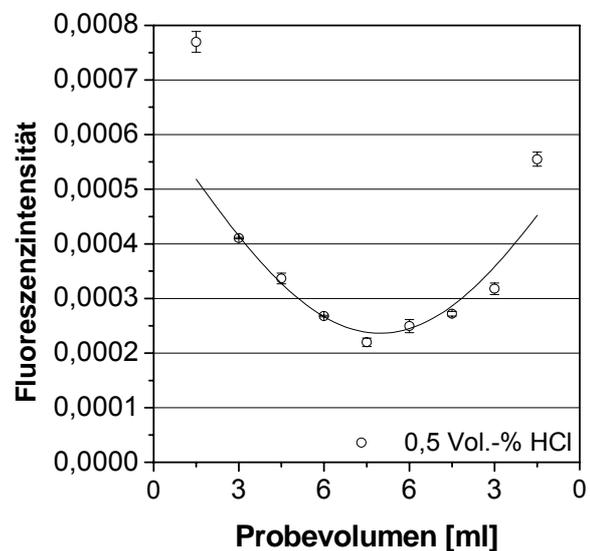


Abbildung 41 Einfluss des Probevolumens auf die Hg-Fluoreszenzintensität bei der Messung einer 0,5 Vol.-% Salzsäure; $c(\text{NaBH}_4) = 0,03 \text{ Gew.-%}$ ($n=3$)

Mit der Steigerung des Probevolumens vergrößert sich auch die Menge an Wasserstoff, der beim Reduktionsvorgang entsteht, was in der Folge Quencheffekte verursachen kann und/oder aufgrund der Erhöhung des Probegasstromes eine nicht vollständige Anreicherung zur Folge hat. Um diese Annahme zu beweisen wurde bei der Messung der 0,5 Vol.-% Salzsäure das Probevolumen schrittweise wieder gesenkt. Die in Abbildung 41 dargestellten Ergebnisse bestätigen diese Annahme. Ein Probevolumen von 4,5 ml, was einer Pumpzeit von 30 s entspricht, wurde daher für die folgenden Optimierungen festgelegt, da diese Effekte hier noch nicht sehr ausgeprägt sind.

6.2.2.2 *Optimierung der Hg-Amalgamierung*

In Kapitel 6.2.2.1 wurde gezeigt, dass die Wasserstoffentwicklung sich auf die Vollständigkeit der Hg-Anreicherung negativ auswirkt. Ein möglicher Grund dafür kann die durch den Wasserstoff bedingte Erhöhung der gesamten Gasströmungsgeschwindigkeit und infolgedessen verminderten Verweilzeit zwischen dem Probegas und der Gold/Platin-Oberfläche sein. Im Folgenden wurde daher versucht, den Gasvolumenstrom zu verringern, indem der Trägergasvolumenstrom (Argon) reduziert wurde. Die dabei gemessenen Fluoreszenzintensitäten einer 5 ng Hg l⁻¹-Probe sind in Abbildung 42 dargestellt.

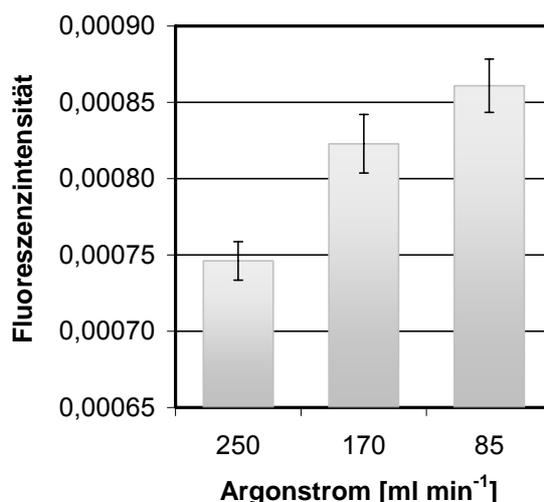


Abbildung 42 Einfluss des Trägergasvolumenstroms auf die Hg-Fluoreszenzintensität bei der Messung einer 5 ng Hg l⁻¹-Probe; c(NaBH₄) = 0,03 Gew.-% (n=3)

Die deutliche Zunahme der Signalintensität mit sinkendem Argonstrom bestätigt die Hypothese, dass die höheren Mengen an Wasserstoff sich nachteilig auf die Anreicherung und ergo auch auf die Fluoreszenzintensität auswirken.

Der Gold/Platin-Kollektor, der in diesem Verfahren eingesetzt wird, besteht aus einem aufgerollten Au/Pt-Netz, welches in ein ca. 7 cm langes Quarzglasrohrchen mit einem Durchmesser von ca. 5 mm eingebracht ist. Die Größe des Netzes ist für eine optimale Anreicherung des Quecksilbers gleichermaßen wichtig wie die Strömungsgeschwindigkeit des Probegases. Daher wurde das Gold/Platin-Netz von 2 cm x 6 cm auf 4 cm x 6 cm vergrößert. Die Änderung der Fluoreszenz bei der Messung der Hg-Proben (2,5 bzw. 5 ng Hg l⁻¹) bei Anwendung dieser Netze ist in den Abbildungen 43 und 44 dargestellt.

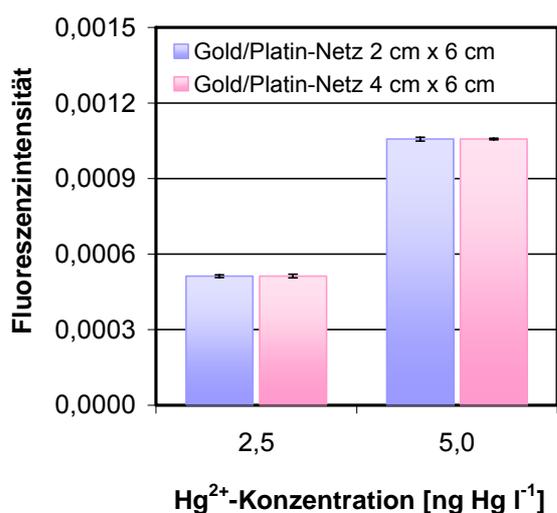


Abbildung 43 *Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von den Größe des Gold/Platin-Netzes bei der Messung einer Hg^{2+} -Probe; $c(\text{NaBH}_4) = 0,03$ Gew.-%; $v(\text{Ar}) = 85 \text{ ml min}^{-1}$ ($n=3$)*

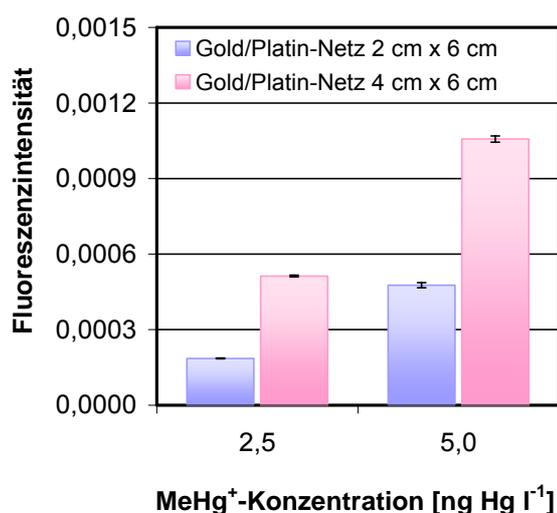


Abbildung 44 *Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von den Größe des Gold/Platin-Netzes bei der Messung einer MeHg^+ -Probe; $c(\text{NaBH}_4) = 0,03$ Gew.-%; $v(\text{Ar}) = 85 \text{ ml min}^{-1}$ ($n=3$)*

Wie Abbildung 43 zeigt, ändert sich die Fluoreszenzintensität bei den Messungen der $\text{Hg}(\text{II})$ -Modellösung aufgrund der Vergrößerung des Gold/Platin-Netzes nicht. D.h. $\text{Hg}(0)$ wird auch auf dem kleineren Kollektor bereits vollständig gebunden. Bei der Messung der MeHg^+ -haltigen Proben ist jedoch eine deutliche Zunahme der Signalintensität zu erkennen (Abbildung 44). Die Ursache dieses unterschiedlichen Verhaltens könnte auf die verschiedenen Adsorptionsvorgänge zurückgeführt werden. Das aus dem MeHg^+ entstandene Methylquecksilberhydrid zerfällt an der Gold/Platin-Oberfläche unter Bildung von elementarem Quecksilber und Methan (vgl. Kapitel 6.2.1). Die für diese chemische Reaktion benötigte Zeit ist offenbar im Vergleich zu der Dauer der reinen $\text{Hg}(0)$ -Amalgamierung größer, was durch eine größere Verweilzeit bzw. eine größere aktive Oberfläche ausgeglichen werden muss.

6.2.2.3 Untersuchungen zur Analytverschleppung im FIAS

Das neu entwickelte Hybrid-FIAS wurde, wie bei der Online-Oxidations-Methode, unmittelbar nach der Reduktion der Probe mit ultrareinem Wasser gespült (vgl. Kapitel 6.1.1). Dieser Schritt dient dem vollständigen Transport des Probegases zum Gold/Platin-Kollektor. Auch hier wurde das FIA-System auf die mögliche Analytverschleppung untersucht. Dazu wurde eine höher konzentrierte Hg(II)-haltige Lösung und verdünnte hochreine Salzsäure (0,5 Vol.-%) abwechselnd gemessen. Dieser Versuch wurde anschließend mit einer wässrigen MeHg⁺-haltigen Probe in gleicher Weise wiederholt. In beiden Fällen wurden Lösungen mit 10 ng Hg l⁻¹ gewählt, einer Konzentration, die in natürlichen Gewässern nur äußerst selten auftritt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 45 und 46 dargestellt.

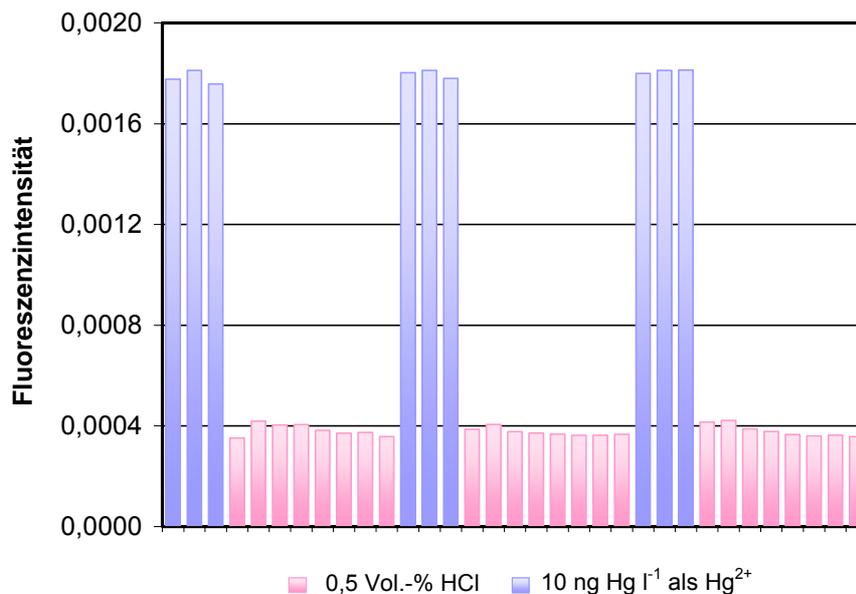


Abbildung 45 Alternierende Messung einer wässrigen Hg²⁺-Standardlösung (10 ng Hg l⁻¹) und 0,5 Vol.-% Salzsäure zur Untersuchung der Analytverschleppung im FIAS; Messungen im Zeitabstand von ca. 4 min

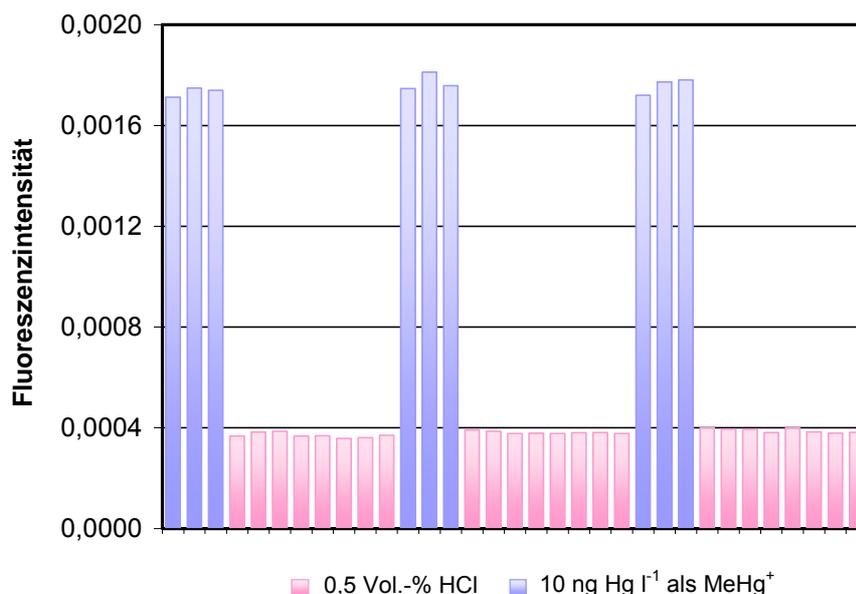


Abbildung 46 Alternierende Messung einer wässrigen MeHg⁺-Standardlösung (10 ng Hg l⁻¹) und 0,5 Vol.-% Salzsäure zur Untersuchung der Analytverschleppung im FIAS; Messungen im Zeitabstand von ca. 4 min

Wie aus den Abbildungen deutlich erkennbar ist, tritt in beiden Fällen keine Analytverschleppung auf.

6.2.2.4 Einfluss von Matrixbestandteilen

Wie bei der im Kapitel 6.1 beschriebenen Oxidations-FIAS-Variante wurden auch beim Hydridverfahren die Auswirkungen typischen Matrixbestandteile wie Huminstoffe und Salinität untersucht. Zusätzlich können beim Reduktionsverfahren auch natürlich vorkommende Hydridbildner, wie Arsen, Selen und Blei, die als flüchtige Hydride mit ausgetrieben werden, einen Einfluss auf die Messsignale ausüben.

Zunächst wurden Wiederfindungsexperimente zur Richtigkeit des Analyseverfahrens in wässrigen Lösungen mit hohem Salzgehalt durchgeführt. Dazu wurden zwei Kalibrierreihen in UPW bzw. in Wasser mit 3,5 Gew.-% Natriumchlorid aufgenommen und als Wiederfindungsfunktion aufgetragen. 3,5 Gew.-% NaCl entsprechen dabei der mittleren Salinität in Meerwasser. Die erhaltene Wiederfindungsfunktion ist in Abbildung 47 dargestellt.

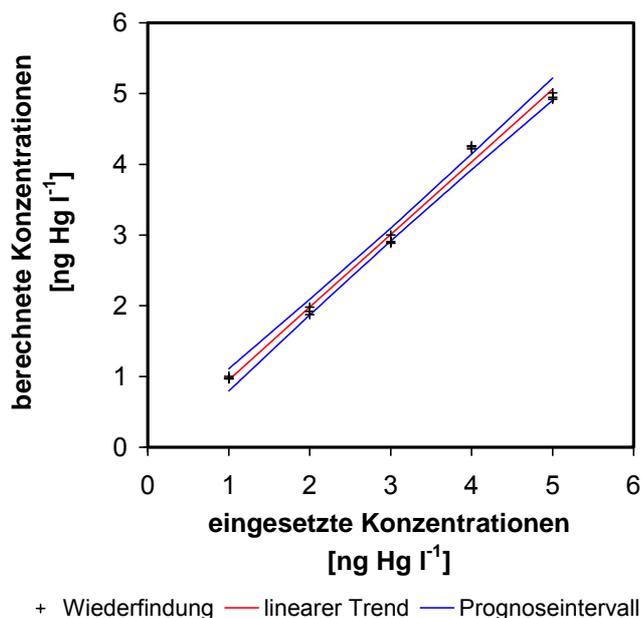


Abbildung 47 Wiederfindungsfunktion zur Überprüfung möglicher Interferenzen durch Salinität; die Salinität ist durch die NaCl-Konzentration wiedergegeben; $c(\text{NaCl}) = 35 \text{ g l}^{-1}$ ($n=3$)

Die aus der Wiederfindungsfunktion berechnete Steigung von $1,02 \pm 0,05$ und der Achsenabschnitt von $-0,07 \pm 0,17$ lassen proportional- bzw. konstant-systematische Fehler während der Messung einer Probe mit hohem Salzgehalt ausschließen.

Wie im Kapitel 6.1.1.4 beschreiben, können gelöste Huminstoffe – die den Hauptanteil des DOC ausmachen – mit Hg-Spezies Komplexe bilden und dadurch Interferenzen hervorrufen. Daher wurde ein für natürliche Süßgewässer relevanter DOC-Konzentrationsbereich von 5 bis 20 mg l⁻¹ untersucht. Die Ergebnisse der Messungen der mit Huminstoff versetzten Lösungen (0,5 Vol.-% HCl bzw. 5 ng Hg l⁻¹) sind in Abbildung 48 aufgetragen.

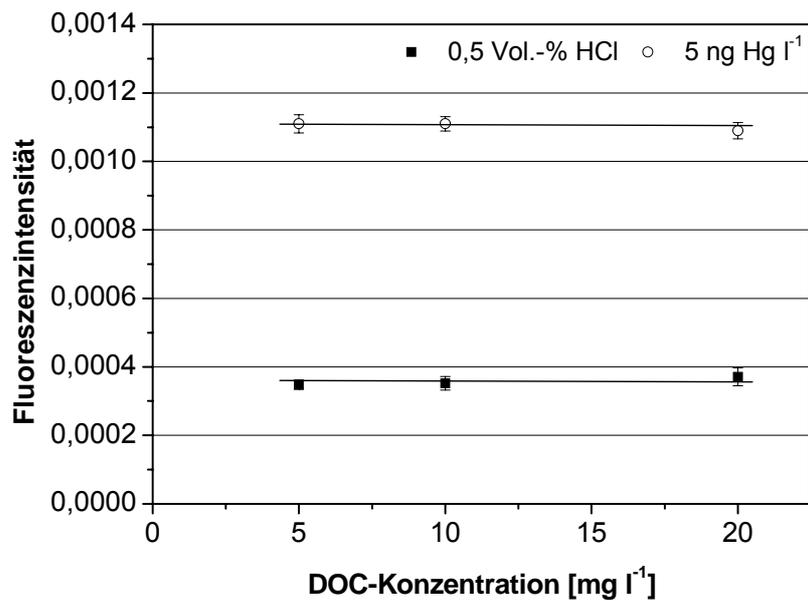


Abbildung 48 Einfluss des DOC-Gehalts auf die Fluoreszenzintensität bei der Messung einer Hg(II)-Modelllösung (5 ng Hg l⁻¹); c(NaBH₄) = 0,03 Gew.-% (n=3)

Aus dem Diagramm ist deutlich zu erkennen, dass ein Anstieg des DOC-Gehalts in der Probenlösung zu keiner Änderung der Messsignale führt. Somit wird die Richtigkeit der Methode durch den DOC-Gehalt nicht beeinträchtigt.

Neben gelösten organischen Substanzen können auch die in Gewässern natürlich vorkommenden hydridbildenden Elemente, wie Arsen, Selen und Blei, eine negative Auswirkung auf die Hg-Messung haben. Die Konzentrationen dieser Elemente in unbelasteten aquatischen Systemen variieren je nach Gewässerart, liegen jedoch meist unter $10 \mu\text{g l}^{-1}$ [156,164-166].

Während des Reduktionsvorgangs mit NaBH_4 werden As, Se und Pb in flüchtige Hydride umgewandelt und könnten somit die Redoxreaktionen der Quecksilberspezies beeinträchtigen. Zusätzlich könnten diese Hydride auch am Gold/Platin-Kollektor adsorbiert werden und somit die Hg-Amalgamierung negativ beeinflussen. Deshalb wurde eine wässrige Hg-Lösung der Konzentration 5 ng Hg l^{-1} mit unterschiedlichen Mengen an Hydridbildnern versetzt und gemessen.

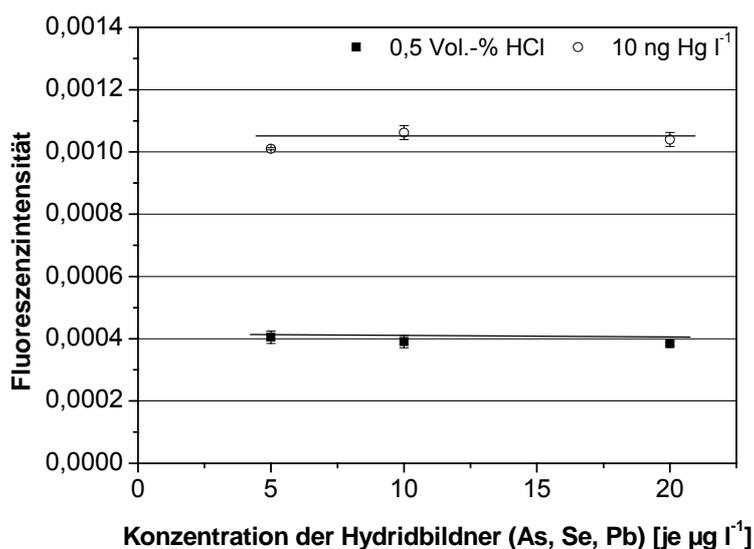


Abbildung 49 Einfluss der Hydridbildner auf die Fluoreszenzintensität bei der Messung einer Hg(II)-Modelllösung (5 ng Hg l^{-1}); $c(\text{NaBH}_4) = 0,03 \text{ Gew.-%}$ ($n=3$)

Die Fluoreszenzintensitäten in Abbildung 59 zeigen, dass die Elemente As, Se und Pb in einer Konzentration von je $20 \mu\text{g l}^{-1}$ keinen Einfluss auf die Hg-Bestimmung ausüben.

6.2.2.5 Prinzipieller Ablauf der Analyse und optimierte Messparameter

Der prinzipielle Aufbau des FIA-Systems zur Gesamtquecksilberbestimmung mittels NaBH_4 -Online-Reduktion ist in Abbildung 32 dargestellt.

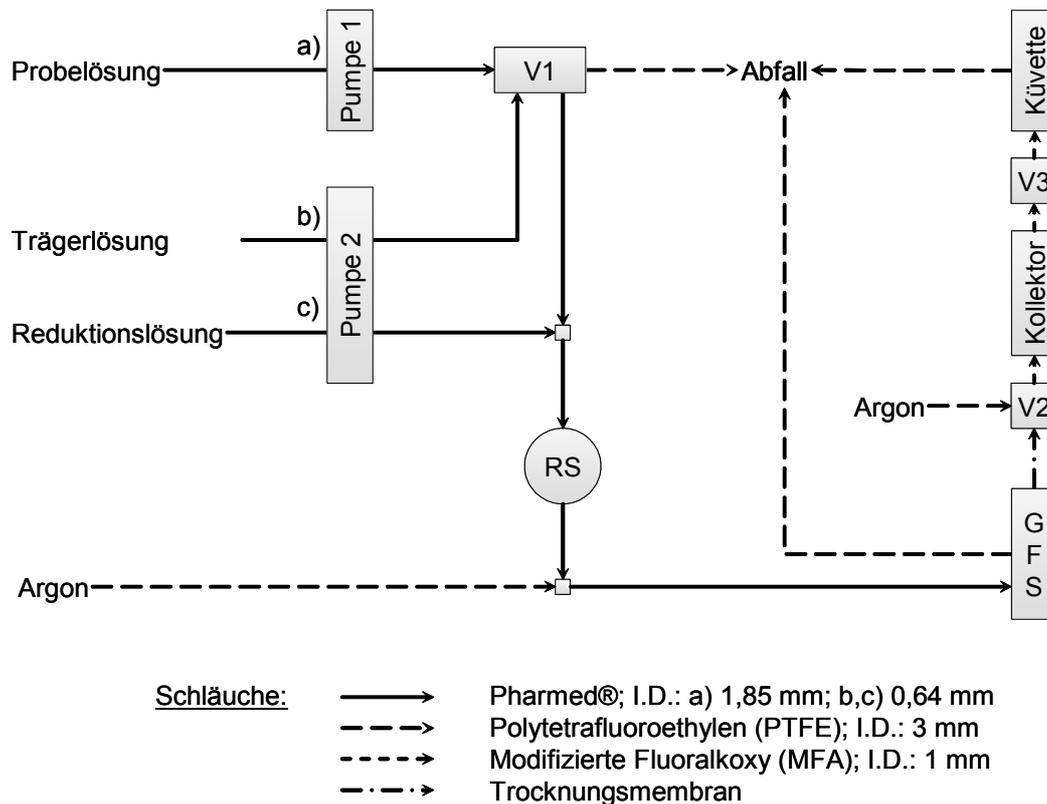


Abbildung 50 FIAS für die Online-Reduktion zur Gesamtquecksilberbestimmung (RS: Reduktionsschleife; GFS: Gas-Flüssig-Separator; V: Magnetventil)

Das Online-Reduktions-Verfahren wurde zeitgesteuert betrieben. Hier wird das zur Reaktion transportierte Probenvolumen durch die Laufzeit der Pumpe 1 bestimmt. Dieser zeitgesteuerte Betrieb ist im Vergleich zum volumengesteuerten schneller und einfacher durchführbar (vgl. Kapitel 6.1.1.5). Die Probelösung wird mittels Pumpe 1 durch ein Ventil (V1) zu einer 1,0 m-langen Reduktionsschleife (RS) befördert, wo sie mit der NaBH_4 -Lösung bei Raumtemperatur vermischt wird. Die entstandenen gelösten Hg-Spezies, $\text{Hg}(0)$ und MeHgH , werden im GFS mittels eines Argonstroms aus der Lösung in die Gasphase überführt. Das Argon trägt dann das Probegas zu einem Gold/Platin-Kollektor, wo die Hg-Spezies adsorbiert werden.

Anschließend wird die Reduktionsschleife mit ultrareinem Wasser gereinigt. Zusätzlich wird der aus der Probe freigesetzte Hg-Dampf mittels eines Argonträgerstroms zum Gold/Platin-Kollektor weitertransportiert. Danach wird der Kollektor mit Hilfe eines Argonstroms gespült, um den bei der Reduktion entstandenen Wasserstoff zu entfernen. Das Quecksilber wird anschließend thermodesorbiert und der Messung zugeführt.

Die einzelnen Schritte des optimierten Messprogramms sind in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12 FI-CV-AFS-Messprogramm zur Gesamtquecksilberbestimmung mittels Online-Reduktion (P: Probe; T: Trägerlösung; R: Reduktionslösung; GFS: Gas-Flüssig-Separator)

Messschritt		Zeiten von Start [s]	Fließraten von P/T/R [ml min ⁻¹]	Argon-Fließraten [ml min ⁻¹]	
				GFS	Küvette
1	Reaktion und Anreicherung	0-30	P9/S1,6/R1,6	85	-
2	Anreicherung und Spülen des System	31-129	S1,6/R1,6	85	-
3	Reinigen des Kollektors und der Küvette	130-139	-	-	830
4	Nullmessung	140-144	-	-	830
5	Thermodesorption*	145-164		85	
6	Kühlen und Reinigen des Kollektors und der Küvette*	165-244	-	170	830

* AFS-Messung bei 145-184 s von Start

Weitere optimierte Messbedingungen sind in Tabelle 13 wiedergegeben.

Tabelle 13 *Optimierte Messparameter zur Gesamtquecksilberbestimmung mittels Online-Reduktion*

Messparameter	Optimale Einstellung
NaBH ₄ -Konzentration	0,03 Gew.-% in 0,05 Gew.-% NaOH
Länge der Reduktionsschleife	1,0 m
Trägerlösung	ultrareines Wasser
Abmessung des Gold/Platin-Netzes	4 cm x 6 cm

6.2.2.6 Analytische Daten

Mit dem neu entwickelten Verfahren werden für eine Dreifachbestimmung ca. 15 ml Probe verbraucht und die Gesamtmesszeit beträgt 10 Minuten. In dieser Arbeit wurden die Kalibrierungen im für die Gewässer relevanten Bereich bis 10 ng Hg l⁻¹ durchgeführt. Auf die Untersuchung der Linearität der Kalibrierfunktion bei höheren Hg-Konzentrationen wurde bewusst verzichtet, da es hierbei zur Hg-Kontamination des FIA-System kommen kann. Die in Tabelle 14 zusammengefassten analytischen Daten wurden aus der Kalibrierfunktion berechnet, die bei den optimalen, oben beschriebenen Einstellungen aufgenommen wurde.

Tabelle 14 Analytische Daten des Online-Reduktions-Verfahren zur Gesamtquecksilberbestimmung ($n=3$)

Parameter	Werte
Fluoreszenzintensität der Reagenzien	$4,00 \cdot 10^{-4} \pm 0,10 \cdot 10^{-4}$
Steigung	$1,34 \cdot 10^{-4} \pm 0,03 \cdot 10^{-4}$
Achsenabschnitt	$4,31 \cdot 10^{-4} \pm 0,11 \cdot 10^{-4}$
Nachweisgrenze (berechnet aus der Kalibrierungsfunktion)	0,23 ng Hg l ⁻¹
Bestimmtheitsmaß R ²	0,9982
Relative Verfahrensstandardabweichung (berechnet aus der Kalibrierungsfunktion)	2,16 %

In Anbetracht der analytischen Daten ist diese FI-CV-AFS-Methode mit einer Nachweisgrenze von 0,23 ng Hg l⁻¹ und einer relativen Verfahrensstandardabweichung von 2,16% eine sehr gute Methode zur Hg-Bestimmung in natürlichen Gewässern.

6.2.3 Validierung der Methode

Die Validierung des Verfahrens wurde durch eine Wiederfindungsstudie durchgeführt. Aliquote einer Wasserprobe aus dem Mittelmeer (Ligurisches Meer, vgl. Kapitel 9.5 des Anhangs) wurden mit MeHg⁺-Standardlösung im Konzentrationsbereich von 0 bis 5 ng Hg l⁻¹ versetzt und mittels FI-CV-AFS gemessen. Der Quecksilbergehalt der Meerwasserprobe wurde mit dem Standardverfahren EPA 1631 (vgl. Kapitel 9.6) zu $7,87 \pm 0,28$ ng Hg l⁻¹ bestimmt. Die aus der wässrigen Kalibrierung berechnete Wiederfindungsfunktion ergab die in Tabelle 15 zusammengefassten analytischen Daten.

Tabelle 15 Analytische Daten berechnet aus der Hg-Wiederfindungsfunktion zwischen Meerwasserprobe- und UPW-Kalibrierungen (n=3)

Parameter	Werte
Steigung	$0,99 \pm 0,11$
Achsenabschnitt	$7,65 \pm 0,37$
Bestimmtheitsmaß R^2	0,9756
Wiederfindungsrate	$99,1 \pm 11,1 \%$

Die Steigung der Wiederfindungsfunktion ergibt eine Wiederfindungsrate von $99,1 \pm 11,1 \%$, was einen proportional-systematischen Fehler unwahrscheinlich macht. Der Achsenabschnitt mit $7,65 \pm 0,37$ entspricht der in der Realprobe bereits vorhandenen und gemessenen Quecksilberkonzentration. Ein konstant-systematischer Fehler kann daher weitgehend ausgeschlossen werden.

6.2.4 Zusammenfassung

Die beschriebene FI-CV-AFS-Methode stellt ein einfaches und schnelles Verfahren zur Gesamtquecksilberbestimmung dar. Erstmals konnte hier gezeigt werden, dass durch die Adsorption des flüchtigen MeHgH an der Gold/Platin-Oberfläche dieses in elementares Quecksilber und Methan zerfällt.

Durch die Optimierungsversuche konnte eine Nachweisgrenze von $0,23 \text{ ng Hg l}^{-1}$ erreicht werden. Demzufolge ist diese Methode für die Ermittlung der Hg-Konzentrationen in natürlichen Gewässern hervorragend geeignet.

Die Einflüsse der Wasserbestandteile auf die Richtigkeit der Analysenmethode wurden durch die Messung von Hg-Modellösungen untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass eine Salinität von bis zu 3,5 Gew.-% bzw. ein DOC-Gehalt bis 20 mg l^{-1} zu keinen systematischen Fehlern führt. Auch das Vorhandensein von Hydridbildnern (As, Se, Pb) bis zur Konzentration von je $20 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ beeinträchtigt die Hg-Bestimmung nicht.

Durch ein Wiederfindungsexperiment in einer realen Meerwasserprobe konnte die Richtigkeit der Methode bewiesen werden. Eine Validierung anhand der Messung einer Referenzprobe ist für diese Methode jedoch nicht möglich, da das einzige käufliche Referenzmaterial ORMS-3 mit BrCl stabilisiert ist und somit für die Online-Reduktions-Analyse nicht eingesetzt werden kann.

6.3 Vergleich der beiden neu entwickelten Online-Verfahren zur Gesamtquecksilberbestimmung im Ultraspurenbereich

Beide in dieser Arbeit neu entwickelten Online-Verfahren stellen sehr schnelle und nachweisempfindliche Methoden dar, die für eine Überwachung des Gesamtquecksilbergehalts sowohl in Meerwasser als auch in Süßwasser bestens geeignet sind. Die Messmethoden sind aufgrund der Vollautomatisierung und der minimalen Probenvorbereitung, die lediglich eine Filtration und das Ansäuern umfasst, vortrefflich für Vor-Ort-Analysen geeignet. Dadurch verringert sich nicht nur der Zeitaufwand für eine Messung, auch das Risiko des Auftretens systematischer Fehler durch Aufbewahrung und Transport der Proben wird ausgeschlossen.

Das Online-Oxidations-Verfahren, wie schon oben erwähnt, wurde in der Anlehnung an das etablierte EPA 1361-Verfahren entwickelt. Die Richtigkeit der Methode wurde durch mehrere Validierungsversuche und Messungen von verschiedenen Gewässerarten bewiesen. Die erzielte Nachweisgrenze von 16 pg Hg l^{-1} macht auch die Hg-Bestimmung in Wasserproben möglich, die nicht durch anthropogene Einflüsse oder natürliche Emission belastet sind. Das FIAS dieses Verfahrens ist jedoch im Vergleich zu Online-Reduktions-Methode deutlich komplexer.

Für die Online-Reduktion wird lediglich Reduktionslösung benötigt, wodurch das FIA-System sehr überschaubar ist. Die optimale NaBH_4 -Konzentration liegt bei nur 0,03 Gew.-% und ist somit ungefährlicher und leichter handhabbar als eine 4 % BrCl -Lösung, die für die Online-Oxidation eingesetzt wird. Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei $0,23 \text{ ng Hg l}^{-1}$ und ist somit zwar höher als die des Online-Oxidations-Verfahrens, sie ist jedoch für die überwiegende Zahl an Hg-Messung in aquatischen Proben ausreichend. Die Zuverlässigkeit der Methode wurde ebenfalls durch die Überprüfung des Einflusses signifikanter Matrixbestandteile getestet.

7 Entwicklung und Optimierung einer Methode zur Quecksilberspeziesbestimmung

Neben der Kenntnis des Gesamtquecksilbergehalts ist auch die Information über die Speziesverteilung in den unterschiedlichen Umweltkompartimenten von großem Interesse, da die einzelnen Hg-Spezies unterschiedliche toxische Wirkung aufweisen.

Bei den meisten Methoden der Speziesanalytik erfolgt die Separation der Hg-Spezies durch chromatographische Trennung, gefolgt von einer sequentiellen Bestimmung. Diese Trennverfahren ermöglichen die Messung einzelner Spezies und werden daher sehr oft für die Beobachtung von Umwandlungsprozessen in der Natur angewandt [16,98-100,104,105]. Jedoch sind die Methoden mit zeitintensiver Probenvorbereitung verbunden und erfordern ein großes oder zumindest kostspieliges instrumentelles Equipment. Daher sind diese Methoden für eine routinemäßige Überwachung natürlicher Gewässer ungeeignet. Im Gegensatz dazu ist das in dieser Arbeit neu entwickelte Verfahren, das zum Einen ein einfaches Analysesystem zur Hg-Speziesbestimmung darstellt und zum Anderen keine aufwändige Probenvorbereitung erfordert, sehr gut für Vor-Ort- und Monitoring-Analysen einsetzbar. Diesen Verfahren liegen zwei grundlegende Eigenschaften des Hg zu Grunde: die Neigung des elementaren Quecksilbers zur Bildung von Amalgamen und die chemische Stabilität des organischen Quecksilbers gegenüber milden Reduktionsmitteln. Ein solches Reduktionsmittel ist Zinn(II), das oft für die Bestimmung anorganischen Quecksilbers verwendet wird. Auch die Anreicherung des Hg(0) an Goldkollektoren aus der Gasphase kommt in der Hg-Analytik häufig zur Anwendung. Die Anreicherung des elementaren Quecksilbers direkt *aus der flüssigen Phase* ist jedoch unbekannt und wurde in dieser Arbeit erstmals beschrieben und untersucht. Dieses Verfahren wurde bereits von der *Analytik Jena AG* und der *Technischen Universität München (TUM)* zum Patent angemeldet [167] und lizenziert. Die konsequente Nutzung dieser Möglichkeiten erlaubt auch den Aufbau eines FI-Systems, mit dem organisches (im wesentlichen Methylquecksilber) und anorganisches (im wesentlichen Hg(II)) separat im Sinne einer Speziesanalyse erfasst werden können. Durch eine implementierte Gesamt-Hg-Bestimmung kann ein solches Verfahren zudem intern validiert werden.

In Abbildung 51 ist ein allgemeines Schema dargestellt, das die wichtigsten Schritte eines solchen Verfahrens veranschaulicht.

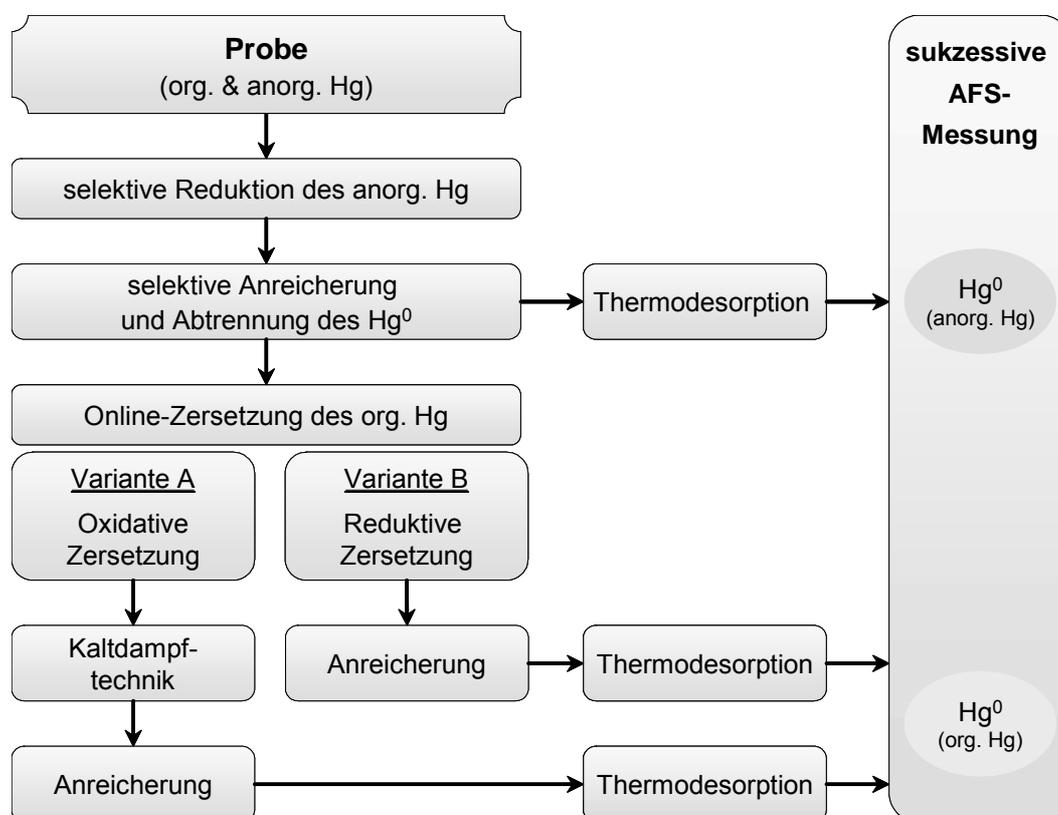


Abbildung 51 Schematische Darstellung des Verfahrens zur sequenziellen Bestimmung anorganischen und organischen Quecksilbers und des Gesamtquecksilbergehalts

Bei der Umsetzung dieses Prinzips zu einer praktikablen FI-Methode muss vorab die Selektivität und Quantität des Reduktions- und Anreicherungsschrittes zur Abtrennung des anorganischen Quecksilbers sichergestellt werden. Auch die danach folgende Thermodesorption zur Bestimmung des anorganischen Hg-Gehalts muss optimiert werden. Zur Bestimmung organischen Quecksilbers kann eines der in dieser Arbeit neu entwickelten Verfahren der Online-Oxidation bzw. Online-Reduktion (siehe Kapitel 6.1 bzw. 6.2) angewendet werden.

7.1 Selektive Reduktion

Eine der wichtigsten Voraussetzungen bei der Entwicklung des speziesselktiven Systems ist die selektive Reduktion der anorganischen Quecksilberspezies. Hierzu bietet sich vor allem Zinn(II)chlorid an, das genau diese Eigenschaft aufweist [94]. Zur Festlegung der optimalen SnCl_2 -Konzentration für die quantitative Reduktion des Hg^{2+} wurde folgender Versuch durchgeführt: Der wässrigen Probe mit den Konzentrationen 2,5 bzw. 5 ng Hg l^{-1} wurden unterschiedliche Mengen einer 2 Gew.-% SnCl_2 -Lösung zugegeben. Nach 6 min. Stehen bei Raumtemperatur wurden die Proben durch Austreiben mit einem Argonstrom auf ihren $\text{Hg}(0)$ -Gehalt überprüft (vgl. Kapitel 9.6). Abbildung 52 zeigt die Abhängigkeit des Fluoreszenzsignals von der SnCl_2 -Konzentration.

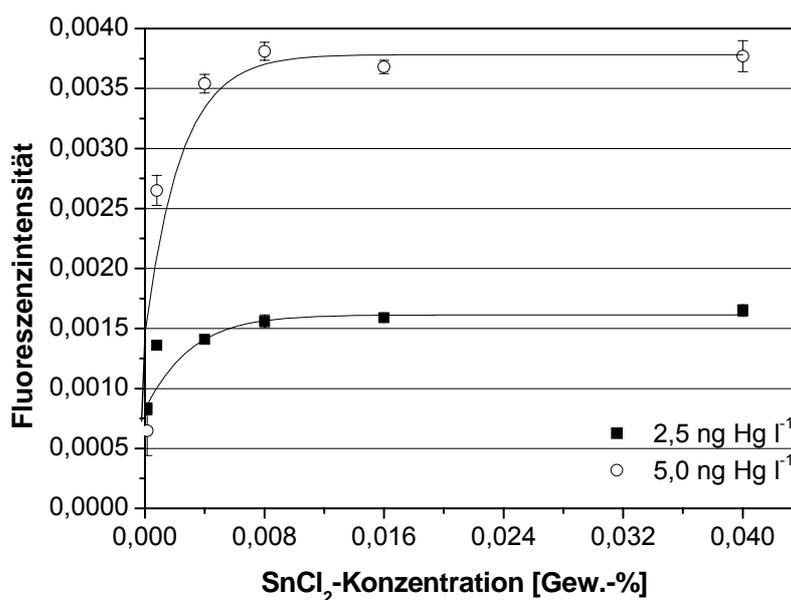


Abbildung 52 Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der SnCl_2 -Konzentration bei der Messung wässriger Hg^{2+} -Lösungen ($n=3$)

Die Konzentration des Zinn(II)chlorids in der Probe wurde bis 0,04 Gew.-% variiert. Schon die Zugabe von 0,008 Gew.-% SnCl_2 führt zu einer deutlichen Zunahme des Messsignals. Ab 0,008 Gew.-% SnCl_2 erfolgt kein weiterer Anstieg der Fluoreszenzintensität mehr. Für die Optimierungen der Anreicherung des $\text{Hg}(0)$ im

Gold/Platin-Kollektor und zur Überprüfung der MeHg^+ -Stabilität wurde daher eine Sn(II)Cl_2 -Konzentration von 0,008 Gew.-% festgelegt.

Die Stabilität des Methylquecksilbers wurde ebenfalls zunächst im Batch-Verfahren untersucht. Dazu wurde der Gehalt an anorganischem Quecksilber in einer MeHg^+ -Lösung der Konzentration 5 ng Hg l^{-1} anhand einer AFS-Messung (vgl. Kapitel 9.6) bestimmt. Auch nach der Zugabe des Zinn(II)chlorids (0,008 Gew.-%) wurde die Konzentration des anorganischen Quecksilbers kontrolliert. Anschließend wurden die Proben mittels des EPA 1631-Verfahrens auf ihren Gesamtquecksilbergehalt analysiert (vgl. Kapitel 9.6). Dies wurde über 10 Tage verfolgt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 53 aufgetragen.

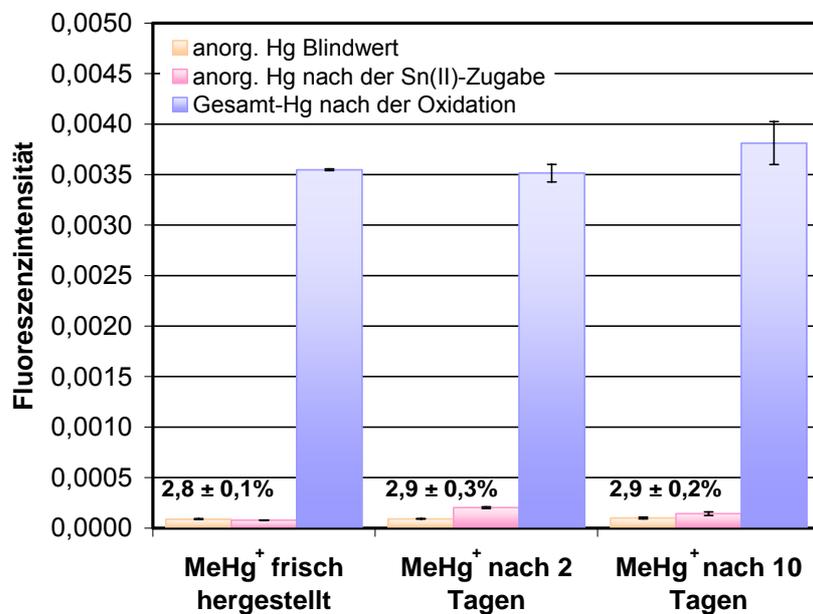


Abbildung 53 Stabilität des MeHg^+ gegenüber Sn(II) ; $c(\text{SnCl}_2) = 0,008 \text{ Gew.-%}$ ($n=3$)

Erwartungsgemäß bestätigten die Versuche die Stabilität des Methylquecksilbers gegenüber Zinn(II). Die Zugabe der Reduktionslösung änderte den Anteil an anorganischem Quecksilber von $2,8 \pm 0,1\%$, welches als Verunreinigung in der kommerziell erhältlichen MeHg^+ -Standardlösung vorhanden ist, innerhalb von 10 Tagen nicht. Somit ist die quantitative und selektive Reduktion von Hg^{2+} zu $\text{Hg}(0)$ sichergestellt.

7.2 Quantitative Anreicherung an einer Gold/Platin-Oberfläche

Zur quantitativen Abtrennung des elementaren Hg aus der flüssigen Phase wurde zunächst eine simple Kollektorkonstruktion verwendet (Abbildung 54). Ein ca. 2×6 cm großes Gold/Platin-Netz mit einer Drahtdichte von 1024 Maschen cm^{-2} und einer Maschenweite von $0,25$ mm wurde aufgerollt und in ein ca. 7 cm langes Quarzröhrchen mit einem Durchmesser von 5 mm eingebracht.

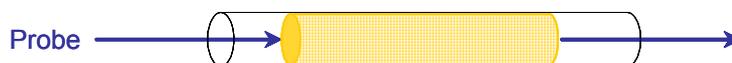


Abbildung 54 Erste Variante einer Gold/Platin-Kollektorgeometrie für die quantitative $\text{Hg}(0)$ -Abtrennung aus Lösungen (Seitenansicht)

Durch die Messung von $\text{Hg}(0)$ -Lösungen unterschiedlicher Konzentration, die diesen Gold/Platin-Kollektor durchströmten, wurde die Vollständigkeit der Abtrennung des $\text{Hg}(0)$ überprüft. Die Fluoreszenzintensitäten lagen dabei, wie Abbildung 55 zeigt, im Bereich des Nullsignals. Bei direkter Messung der Hg-Lösungen ergab sich eine für anorganisches Quecksilber übliche Kalibrierung.

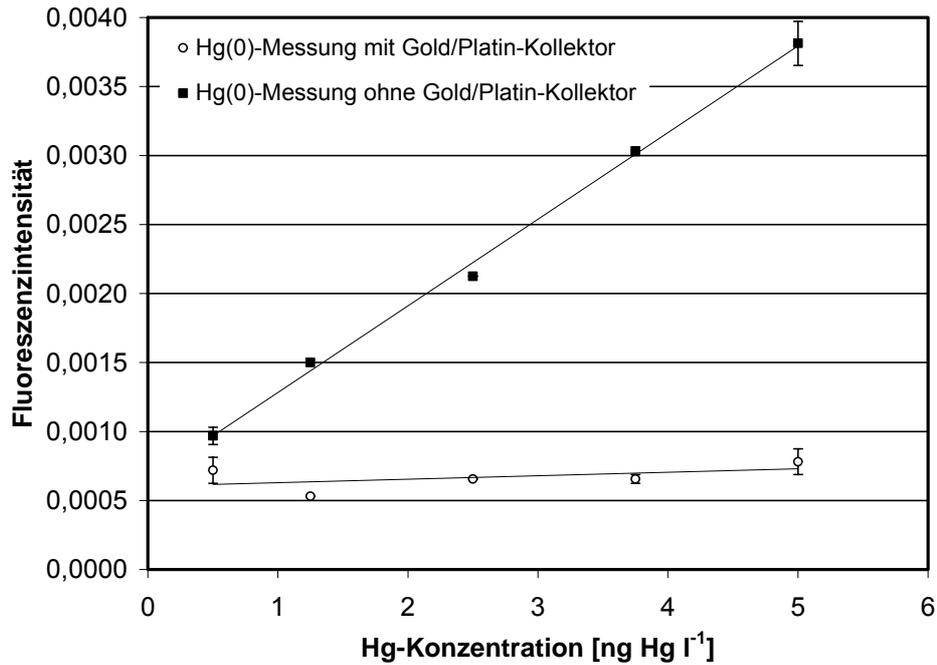


Abbildung 55 AFS-Messung der Hg(0)-Proben mit und ohne Gold/Platin-Kollektor ($n=3$)

Es wurde jedoch festgestellt, dass nach mehrmaligem Ausheizen des Kollektors das Gold/Platin-Netz so zusammenschrumpfte, dass die quantitative Amalgamierung nicht mehr gegeben war. Die Durchlässigkeit des Kollektors beim Durchleiten einer wässrigen Hg(0)-Probe der Konzentration 5 ng Hg l^{-1} betrug 15%. Außerdem bewegte sich das Netz während des Ausheizschritts, was zu erheblichen Messwertschwankungen führte. Die Verwendung einer anderen Gold/Platin-Kollektorgeometrie (Abbildung 55, A) sollte diese Probleme umgehen.

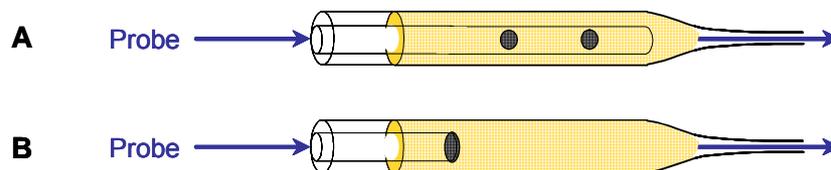


Abbildung 56 Verschiedene Gold/Platin-Kollektorgeometrien (Seitenansicht)

Das Wickeln des Gold/Platin-Netzes um eine 1 mm dicke Kapillare mit zwei seitlichen Löchern und die Verjüngung des Quarzglasröhrchens in Fließrichtung sollte zum Einen die Bewegung des Netzes minimieren und zum Anderen die optimale Auslastung des Kollektors sichern. Die Messungen zeigten jedoch, dass die Permeabilität des Kollektors gestiegen ist. Die Ursache dieses unerwarteten Verhaltens konnte nach der visuellen Prüfung des Gold/Platin-Netzes festgestellt werden. Auf dem Foto (Abbildung 57, I) ist deutlich zu sehen, dass nur ein geringer Teil des Netzes mit der Probe belegt wird.

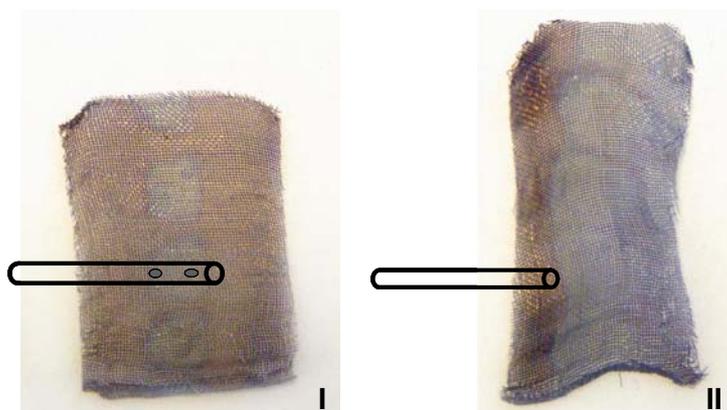


Abbildung 57 *Belegung des Gold/Platin-Netzes mit der Probe, I: Kollektorgeometrie B; II: Kollektorgeometrie C*

Als optimale Geometrie erwies sich der in Abbildung 56 (C) dargestellte Gold/Platin-Kollektor. Das Einsetzen einer kürzeren und nur nach vorne geöffneten Kapillare vergrößerte die Kontaktfläche zwischen dem Gold/Platin-Netz und der Probe (Abbildung 57, II). Die Durchlässigkeit der 5 ng Hg l^{-1} -Probe bei der Anwendung eines Gold/Platin-Kollektors dieser Geometrie verringerte sich auf ca. 2%.

7.3 Selektive Anreicherung an einer Gold/Platin-Oberfläche

Die Selektivität des Gold/Platin-Kollektors gegenüber verschiedenen Hg-Spezies wurde anhand mehrerer Modelllösungen untersucht. Hg(II)-, MeHg⁺-, EtHg⁺- und PhHg⁺-Lösungen der Konzentration 5 ng Hg l⁻¹ wurden mit 0,008 Gew.-% SnCl₂ versetzt und über den Gold/Platin-Kollektor geleitet. Die Lösungen wurden vor und nach dem Durchströmen des Gold/Platin-Kollektors mittels der EPA 1631-Methode (vgl. Kapitel 9.6) auf ihren Gesamtquecksilbergehalt überprüft. Abbildung 58 gibt die Fluoreszenzwerte relativ zum Gesamtquecksilbergehalt wieder.

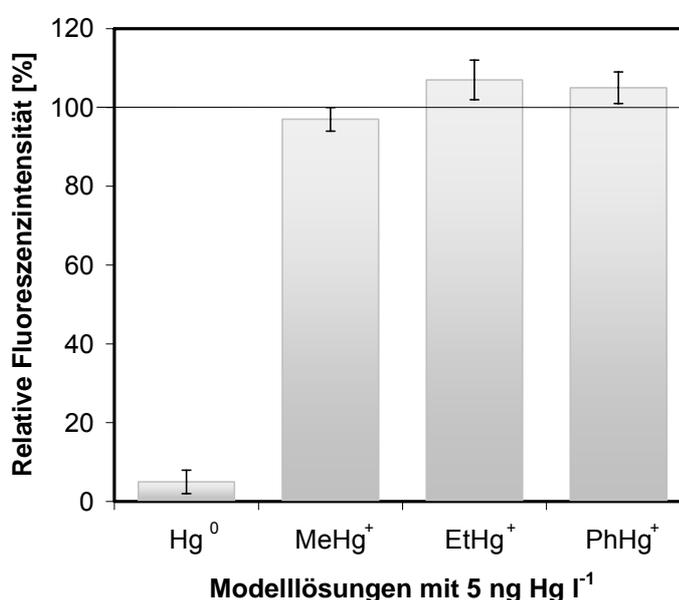


Abbildung 58 Selektive Anreicherung von Hg(0) auf dem Gold/Platin-Kollektor

Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass die organischen Hg-Spezies (MeHg⁺, EtHg⁺ und PhHg⁺) den Gold/Platin-Kollektor nahezu vollständig passieren, das elementare Quecksilber wird hingegen an der Gold/Platin-Oberfläche amalgamiert. Demnach verläuft die Anreicherung des elementaren Quecksilbers an der Gold/Platin-Oberfläche selektiv.

7.4 Einbau der selektiven Reduktion und Anreicherung im FIAS

Nach dem Sicherstellen der für die selektive Hg-Speziesbestimmung wichtigen Voraussetzungen, wie die selektive Reduktion und selektive Anreicherung, wurde versucht, diese Schritte in ein FIA-System zu integrieren. Dazu wurde eine von anorganischem Quecksilber gereinigte MeHg^+ -Lösung der Konzentration 5 ng Hg l^{-1} mit einer 2 Gew.-% SnCl_2 -Lösung vermischt und zu einer 0,3 m-langen Reduktionsschleife befördert. Die Reinigung der MeHg^+ -Lösung ist im Kapitel 9.3 des Anhangs beschrieben. Anschließend wurde das Probe-Reduktionsmittel-Gemisch über den selektiven Gold/Platin-Kollektor geleitet und so von gegebenenfalls entstandenem anorganischem Quecksilber befreit und weiter zur Online-Oxidation transportiert und gemessen. Dieses Experiment wurde darauf folgend ohne den selektiven Gold/Platin-Kollektor durchgeführt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16 Fluoreszenzintensitäten bei der Messung einer MeHg^+ -Probe (5 ng Hg l^{-1}) mit der Online-Vorreduktion mittels Zinn(II)chlorid

Fluoreszenzintensität mit Gold/Platin-Kollektor	$0,01305 \pm 0,00039$
Fluoreszenzintensität ohne Gold/Platin-Kollektor	$0,01324 \pm 0,00019$

Der Vergleich der Fluoreszenzwerte zeigt, dass sowohl die Selektivität der Reduktion als auch die Selektivität der Anreicherung durch das Einbringen dieser Schritte im FIAS nicht beeinträchtigt werden.

7.5 Bestimmung des Methylquecksilbers in einer Realprobe

Ein erster Validierungsversuch zur selektiven Reduktion und Anreicherung in einer Realprobe wurde anhand einer Standardaddition zu einer Mittelmeereswasserprobe (Ligurisches Meer, vgl. Kapitel 9.5 des Anhangs) vorgenommen. Dazu wurde die Realprobe mit 6 ng Hg l^{-1} anorganischem Hg und 6 ng Hg l^{-1} MeHg^+ versetzt. Die Probe wurde mittels 2 Gew.-% SnCl_2 -Lösung im FIAS reduziert, über den selektiven Gold/Platin-Kollektor geleitet und auf ihren Hg-Gehalt mittels Online-

Oxidation untersucht. Die gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17 Wiederfindung von Methylquecksilber in einer gespikten Meerwasserprobe (n=3)

Zugegebene Hg-Konzentration	Gefundene Hg-Konzentration
6 ng Hg l ⁻¹ als Hg ²⁺ 6 ng Hg l ⁻¹ als MeHg ⁺	5,9 ± 0,4 ng Hg l ⁻¹

Die bei dem Versuch erhaltenen Daten zeigen deutlich, dass das Monomethylquecksilber vollständig den selektiven Gold/Platin-Kollektor passiert, anorganisches Quecksilber wird hingegen quantitativ amalgamiert. Somit sind die selektiven Eigenschaften des Gold/Platin-Kollektors auch unter Realbedingungen sichergestellt.

7.6 Bestimmung des anorganischen Quecksilbers

Das anorganische Quecksilber, das im selektiven Gold/Platin-Kollektor aus der flüssigen Phase abgetrennt und angereichert wurde, wird durch Thermodesorption wieder freigesetzt. Das Erwärmen des Kollektors wird durch das Anlegen einer Spannung an eine um das Quarzröhrchen gewickelte Heizspirale bewerkstelligt (Abbildung 59).

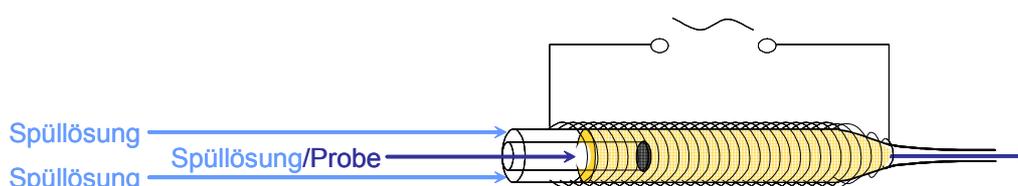


Abbildung 59 Elektrisch beheizbarer selektiver Gold/Platin-Kollektor

Vor dem Thermodesorptionsschritt muss der Kollektor jedoch von Proberesten frei gespült und getrocknet werden. Als Spüllösung wurde hier, wie auch im Falle der Online-Oxidation, eine 0,5 Vol-% HCl-Lösung, welche zusätzlich zur Beförderung der Probe im System dient, eingesetzt. Zur Vermeidung des Totvolumens zwischen der inneren Wand des Quarzröhrchens und der Kapillare erfolgt die Spülung sowohl außerhalb als auch innerhalb des Kapillarröhrchens (Abbildung 59). Die Trocknung des Kollektors erfolgt mittels eines Argonstroms, der allerdings zur vollständigen Flüssigkeitsentfernung nicht ausreicht. Erst ein Erhitzen des Kollektors auf 100°C und somit das Verdampfen von Flüssigkeitsresten ermöglicht eine ausreichende Trocknung des Gold/Platin-Kollektors. Das Erwärmen bewirkt jedoch eine beträchtliche Vergrößerung des Gasvolumens im System, das sich sowohl in Fließrichtung als auch entgegen der Fließrichtung ausdehnt.

Der Einbau eines Rückschlagsventils direkt vor dem Kollektor verhindert die Ausbreitung des Gases entgegen der Analyserichtung. Dennoch zeigt sich keine zufriedenstellende Präzision. Im Konzentrationsbereich von 1 bis 5 ng Hg l⁻¹ wurde nur ein Bestimmtheitsmaß von 0,9613 und eine relative Verfahrensstandardabweichung von 12,21% ermittelt (Abbildung 60).

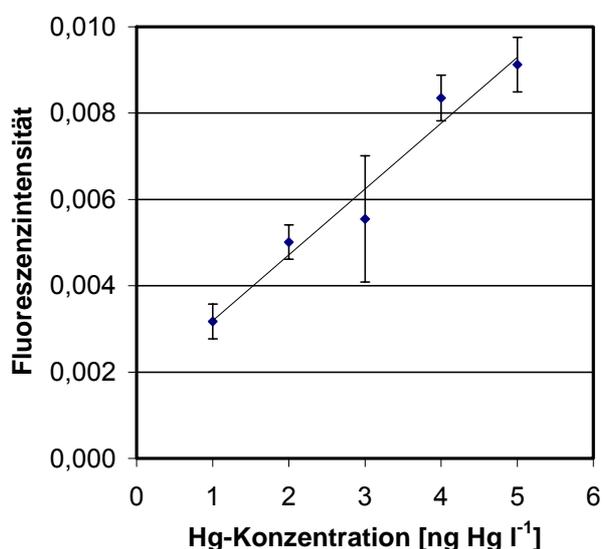


Abbildung 60 Typische Hg-Kalibrierfunktion nach der Thermodesorption und AFS-Detektion ($n=3$)

Die Ursache der Fluoreszenzsignalschwankungen können durch das Vorhandensein von Restfeuchtigkeit erklärt werden, die Quencheffekte bei der AFS-Messung verursacht.

Die Restfeuchte wurde daher durch den Einbau eines Tröpfchenabscheiders aus Quarzglas (Abbildung 61) und einer Trockenstrecke in das FIA-System abgefangen.



Abbildung 61 *Tröpfchenabscheider*

Die Trockenstrecke ist ein ca. 30 cm-langer Schlauch aus einer für Feuchtigkeit durchlässigen Membran, die nicht kondensiertes Wasser aus dem Gasgemisch entfernt.

Durch diese Optimierungen im FIAS konnte die relative Verfahrenstandardabweichung auf 4,72% gesenkt werden. Die dabei aufgenommene Kalibrierfunktion (Abbildung 62) zeigte ein Bestimmtheitsmaß von 0,9940.

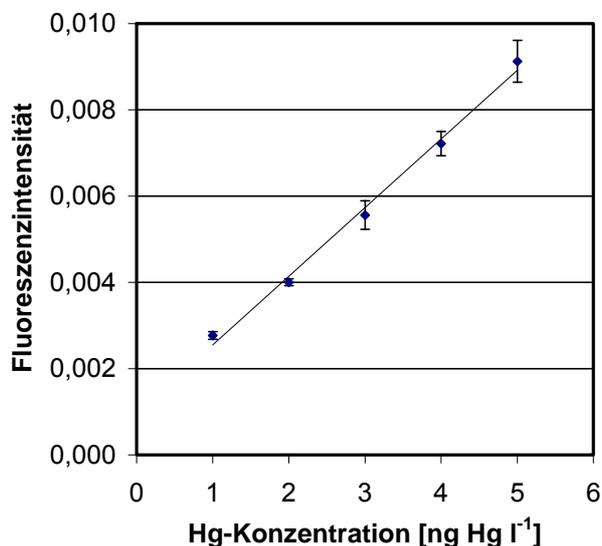


Abbildung 62 *Typische Hg-Kalibrierung nach der Thermodesorption und AFS-Detektion (mit Tröpfchenabscheider und Trocknungsschlauch) (n=3)*

Alle oben beschriebenen Optimierungen wurden mit wässrigen Lösungen durchgeführt. Die Messung einer Hg-haltigen Probe mit hohem Salzgehalt von 3,5 Gew.-%, der für Meerwasser charakteristisch ist, führt jedoch zu unerwarteten Signalartefakten (Abbildung 63). Daher wurde das freigesetzte Hg(0) auf einen weiteren Gold/Platin-Kollektor aus der Gasphase umgeladen, anschließend thermodesorbiert und gemessen. Durch das „Umladen“ des elementaren Quecksilbers wird (Abbildung 64) das Auftreten dieser Signalartefakte verhindert.

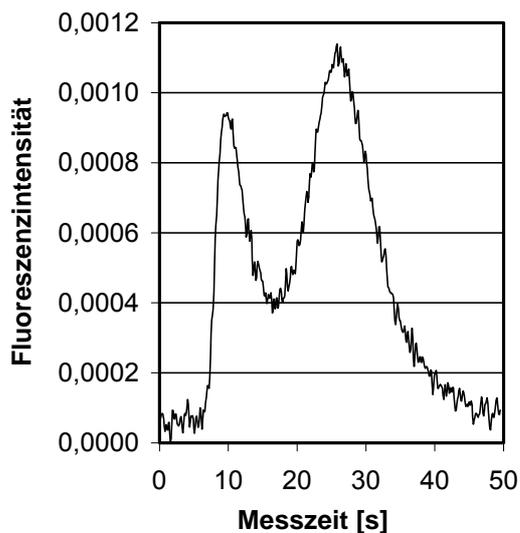


Abbildung 63 *Typischer Hg-Signalverlauf nach Thermodesorption ohne weiteres „Umladen“ des Hg(0) auf den Gasphase-Gold/Platin-Kollektor*

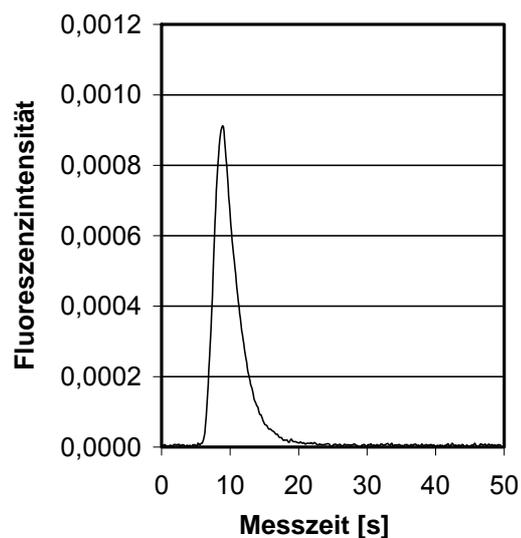


Abbildung 64 *Typischer Hg-Signalverlauf nach Thermodesorption mit darauf folgenden „Umladen“ des Hg(0) auf den Gasphase-Gold/Platin-Kollektor*

7.7 Zusammenfassung und Ausblick

Bei den in Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen und Optimierungen des selektiven Reduktionsmittels wurde eine optimale Konzentration des SnCl_2 von 0,008 Gew.-% ermittelt, die nicht nur eine quantitative Reduktion anorganischen Hg zu elementarem Hg gewährleistet, sondern auch die Stabilität des organischen Quecksilber nicht beeinträchtigt.

Bei der Optimierung der selektiven Anreicherung wurden verschiedene Gold/Platin-Kollektorgeometrien getestet. Als optimale Geometrie für eine vollständige Abscheidung des Hg(0) aus der Probelösung stellte sich ein 7 cm-langes, nach vorne verjüngtes Quarzglasröhrchen mit einem um eine Quarzglaskapillare gewickelten Gold/Platin-Netz heraus (siehe Abbildung 56, B). Bei der Überprüfung dieses Schritts auf Selektivität konnte gezeigt werden, dass der Durchgang der organischen Hg-Spezies über diesen Gold/Platin-Kollektor auch unter realen Bedingungen nahezu vollständig ist.

Für die optimale Bestimmung abgetrennten anorganischen Quecksilbers wurden verschiedene Erweiterungen und Umbauten am FIA-System vorgenommen. So konnte durch das Einsetzen eines Rückschlagventils die Ausdehnung des Gases entgegen der Fließrichtung vermieden werden. Die störend wirkende Restfeuchtigkeit konnte durch Einbau eines Tröpfchenabscheiders und einer Trocknungsmembran entfernt werden. Durch das Umladen des Hg(0)-Dampfes auf einen Gasphasen-Gold/Platin-Kollektor konnten die bei der Messung von Realproben auftretenden Signalartefakte beseitigt werden.

Somit konnte gezeigt werden, dass die prinzipiellen Überlegungen für die Entwicklung einer speziesselktiven FIA-Systems erfüllt sind. Auch die ersten Versuche zur Implementierung einiger Schritte, wie selektive Reduktion und Anreicherung, in das FIAS wurden erfolgreich umgesetzt. Zukünftig müssen die einzelnen Messabläufe für die sequenzielle Bestimmung der Hg-Spezies aneinander angepasst werden und das System sowohl auf die gegenseitigen Einflüsse der Quecksilberspezies als auch auf mögliche Interferenzen durch Matrixbestandteile überprüft werden.

8 Zusammenfassung

Das Realisieren sehr niedriger Nachweisgrenzen mithilfe nachweisstarker Verfahren für die Hg-Bestimmung in aquatischen Proben hängt sehr stark vom Blindwerteintrag ab. Aufgrund der Mobilität des Quecksilbers ist es ubiquitär verteilt und somit in allen Chemikalien und Materialien in Spuren präsent. Die in dieser Arbeit entwickelten Reinigungsmethoden ermöglichten jedoch die Blindwerte der Reagenzien und verwendeten Materialien so herabzusetzen, dass eine ausreichende Sensitivität der Hg-Messmethoden für den Ultrapurenbereich erreicht wird. So konnten durch das Ausheizen der Salze – Kaliumbromat und Kaliumbromid – die für die Bromchlorid-Herstellung benötigt werden, die Blindwerte der BrCl-Lösung um einen Faktor 2 verringert werden. Die Kontamination der Salzsäure konnte durch Ausblasen mit über Aktivkohle/Schwefel-Filter gereinigtem Stickstoff sogar auf ein Drittel reduziert werden. Mittels der neu entwickelten Reinigungsprozedur der verwendeten Gefäße mit 1 Vol.-% BrCl-Lösung konnte die Standardabweichung der Blindwerte der Gefäße von 21,2% auf 2,1% gesenkt werden.

Die in dieser Arbeit neu entwickelte Online-Oxidations-Methode, die auf dem etablierten und normierten Batch-Verfahren EPA 1361 beruht, konnte so optimiert werden, dass eine quantitative Zerstörung der Hg-Spezies nicht nur in wässrigen Modelllösungen, sondern auch unter Realbedingungen gegeben war. Es konnte gezeigt werden, dass die für Fluss- und Seewasser charakteristische DOC-Konzentration von maximal 10 mg DOC l^{-1} die Online-Oxidation nicht beeinflusst und erst ab 15 mg DOC l^{-1} geringe Minderbefunde auftreten. Weitere Experimente ergaben, dass bis zu einem Chloridgehalt von 27 g Cl l^{-1} keine Interferenzen beobachtet werden und das Vorhandensein von Iodid sich erst ab einer Konzentration von 10 mg I l^{-1} auf die Hg-Messungen auswirkt. Diese Konzentration ist um einen Faktor 200 höher als der natürliche Iodid-Gehalt in Meerwasser. Die Richtigkeit der Methode wurde mittels Messung der zertifizierten Flusswasserprobe ORMS-3 und Überprüfung des Hg-Gehalts in einer Moorwasserprobe „Deiniger Moor“ mit unbekannter Hg-Konzentration mittels der EPA 1631-Methode bewiesen. Die Nachweisgrenze von 16 pg Hg l^{-1} wurde bisher von keinem anderen CV-AFS-Verfahren erreicht.

Alternativ zur Online-Oxidations-Methode konnte durch die Verwendung von Natriumborhydrid, dessen Reduktionsvermögen viel stärker ausgeprägt ist als das des Zinn(II)chlorids, eine direkte Hg-Messung, ohne vorgeschaltete Oxidation erzielt werden. Vorteilhaft hierbei ist das Arbeiten bei Raumtemperatur im Gegensatz zum Online-Oxidations-Verfahren, bei dem die quantitative Zerstörung des organischen Quecksilbers bei 70°C erfolgt, sowie die Minimierung des Verbrauchs an benötigten Reagenzien. Zunächst konnte gezeigt werden, dass ebenso wie elementares Quecksilber auch Methylquecksilberhydrid, das bei der Reaktion des Monomethylquecksilbers mit Natriumborhydrid entsteht, sich an der Gold/Platin-Oberfläche abscheidet und sich dabei unter Methan- und Quecksilbergoldamalgam-Bildung zersetzt. Die Quencheffekte, die durch den während des Reduktionsvorgangs entstehenden Wasserstoff verursacht werden, konnten durch die Anreicherung und Abtrennung des Quecksilberdampfes an einem Kollektor verhindert werden. Die Untersuchung möglicher Interferenzen durch aquatische Matrixbestandteile ergab, dass die Hg-Messung sowohl durch eine hohe, für das Meerwasser typische Salinität von 3,5 Gew.-% als auch durch hohe DOC-Gehalte von 20 mg DOC l⁻¹, die in Süßgewässern vorkommen, nicht verfälscht wird. Auch die Präsenz hydridbildender Elemente, wie Arsen, Selen und Blei, im Konzentrationsbereich bis 20 µg l⁻¹ je Element, üben keinen Einfluss auf die Hg-Bestimmung aus. Darüber hinaus wurde die Richtigkeit der Methode mit Hilfe eines Wiederfindungsexperiments in einer marinen Realprobe bestätigt. Die erzielte Nachweisgrenze des Verfahrens mit 0,23 ng Hg l⁻¹ und die oben genannten Vorteile der Online-Reduktions-Methode stellen ein schnelles, einfaches und sensitives Verfahren dar, das eine Gesamtquecksilberbestimmung in aquatischen Proben ermöglicht.

Neben der Gesamtquecksilberbelastung gibt eine Differenzierung der Hg-Spezies einen genaueren Aufschluss über das Gefährdungspotenzial eines aquatischen Systems. Daher wurde im Anschluss an die Entwicklung der Methoden zur Gesamtquecksilberbestimmung in dieser Arbeit ein einfaches System zur Quecksilberspeziesbestimmung erarbeitet. Die größere chemische Stabilität organischer Quecksilberspezies im Vergleich zu anorganischem Quecksilber und die Neigung des elementaren Quecksilbers zur Amalgambildung wurden hier als selektive Reaktionsschritte in ein FI-System integriert. Zunächst wurde die Quantität der Reduktion des anorganischen Quecksilbers und der Amalgamierung des so

entstandenen elementaren Quecksilbers aus der flüssigen Phase sichergestellt. Es konnte dabei gezeigt werden, dass 2 Gew.-% SnCl_2 eine vollständige Umsetzung des Hg^{2+} zu $\text{Hg}(0)$ erzielen. Als optimale Kollektorgeometrie erwies sich ein 7 cm-langes, nach vorne verjüngtes Quarzglasröhrchen mit einem um eine Quarzglaskapillare gewickelten Gold/Platin-Netz. Auch die Selektivität dieser beiden Schritte bezüglich des organischen Quecksilbers wurde experimentell verifiziert. An dieser Stelle ist besonders zu erwähnen, dass die direkte Quecksilberanreicherung *aus der flüssigen Phase* für die Hg-Analyse in dieser Arbeit erstmalig beschrieben wird. Das Verfahren wurde von der *Analytik Jena AG* und der *TU München* patentiert [167]. Der erste Versuch diese Erkenntnisse in einem FIAS umzusetzen und unter realen Bedingungen zu testen, zeigte eine nahezu vollständige Wiederfindung des Monomethylquecksilbers in einer mit Hg^{2+} und MeHg^+ versetzten Meerwasserprobe. Ein optimaler Thermodesorptionsvorgang und die nachfolgende Messung des anorganischen Quecksilbers, das nach der Reduktion an der Gold/Platin-Oberfläche aus der flüssigen Phase abgeschieden wurde, konnte durch folgende Maßnahmen erreicht werden: Das direkt vor dem Gold/Platin-Kollektor eingebaute Rückschlagventil verhinderte die Expansion des Gasvolumens während des Heizschrittes; der Einbau eines Tröpfchenabscheiders und einer Trocknungsmembran nach dem Kollektor, die dem Abfangen der Restfeuchte dienen, verringerte die Verfahrensstandardabweichung von 12,21% auf 4,72%; die Umladung des freigesetzten $\text{Hg}(0)$ auf einen weiteren Gasphase-Gold/Platin-Kollektor verhinderte das Auftreten von Signalartefakten, die durch hohe Salzgehalte der Probe hervorgerufen werden. Somit zeigt das entwickelte FIA-System, dass die direkte, selektive und quantitative Abtrennung und Anreicherung von elementarem Hg aus der wässrigen Phase an einer Gold/Platin-Oberfläche für die sequenzielle Bestimmung von anorganischem und organischem Quecksilber geeignet ist. Dieses Verfahren stellt auf dem Gebiet der Hg-Speziesanalytik eine bedeutende Novität und Vereinfachung dar und hat somit ein hohes Potential für die Zukunft. Das System muss nun weiter optimiert und seine Richtigkeit unter Realbedingungen überprüft werden.

9 Anhang

9.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Alle Arbeiten wurden in Übereinstimmung mit den Grundsätzen der Spurenanalytik durchgeführt [168].

Ultrareines Wasser (spezifischer Widerstand mindestens 18,2 M Ω cm) wurde durch Ionenaustausch in einer Reinstwasseranlage Typ 1 aus entionisiertem Wasser der TU-München/Garching gewonnen.

Die Reinigung der Gefäße erfolgte nach dem im Kapitel 5.2.1 beschriebenen Verfahren.

9.2 Herstellung der Aktivkohle/Schwefel-Säule

Eine 250 ml Säule wurde mit einer Mischung aus Aktivkohle und Schwefel (ca. 100 g) befüllt. Der Massenanteil des Schwefels beträgt dabei ca. 3 Gew.-%. Die Geschwindigkeit des Stickstoffstroms liegt bei etwa 120 ml min⁻¹. Die Lebensdauer einer solchen Säule bei täglicher Anwendung beträgt ca. 3 Monate.

9.3 Quecksilberstandardlösungen

Die Hg-Standardlösungen der Konzentration 10 mg Hg l⁻¹ wurden wöchentlich frisch durch Verdünnung aus einem kommerziell erhältlichen Standard von 1000 mg Hg l⁻¹ in salzsaurer Lösung (0,5 Vol.-%) hergestellt.

Alle Arbeits- und Kalibrierungslösungen wurden täglich durch schrittweise Verdünnung von Standardlösungen mit ultrareinem Wasser und Salzsäure (0,5 Vol.-%) hergestellt. Die MeHg⁺-Lösungen der Konzentration 50 ng Hg l⁻¹ wurden von Verunreinigungen durch anorganisches Hg wie folgt gereinigt: Zu 50 ml MeHg⁺-Standardlösung wurden 200 μ l 2 Gew.-% SnCl₂-Lösung zugegeben und über den

Gold/Platin-Kollektor geleitet. Die Konzentration des Methylquecksilbers wurde mittels Online-Oxidations- (Kapitel 6.1) bzw. EPA 1361-Verfahren ermittelt.

Zur Überprüfung des Matrixeinflusses wurden die Gewässer-Modelllösungen wie folgt hergestellt: in 50 ml Kolben wurde die entsprechende Menge der jeweiligen Stammlösungen (NaCl, KI, Huminsäurenatriumsalz; Herstellung siehe Kapitel 9.4) bzw. käuflich erworbenen Standardlösungen (As, Se, Pb) und die entsprechende Menge an Hg-Standardlösung/-en in 0,5 Vol.-% Salzsäure verdünnt. Diese Lösungen wurden immer frisch vorbereitet. Die Konzentrationen der Stamm- bzw. Standardlösungen sind in Tabelle 18 angegeben.

Tabelle 18 Konzentrationen der Stamm-/Standardlösungen für die Matrixeinfluss-Studien

Stamm- bzw. Standardlösung	Konzentration
Natriumchlorid	175 g l ⁻¹
Kaliumiodid	500 mg l ⁻¹
Huminsäurenatriumsalz	342 mg DOC l ⁻¹
Arsen-Standardlösung	1000 mg As l ⁻¹
Selen-Standardlösung	1000 mg Se l ⁻¹
Blei-Standardlösung	1000 mg Pb l ⁻¹

9.4 Reagenzien und Stammlösungen

Die benötigten Reagenzien wurden in höchstmöglicher Reinheit aus dem Handel bezogen (vgl. Kapitel 9.9).

Die *BrCl-Lösung* wurde nach der EPA 1361-Vorschrift hergestellt [18]. Zunächst wurden 0,96 g KBr in 100 ml gereinigter Salzsäure gelöst und eine Stunde gerührt. Anschließend wurden 1,52 g KBrO₃ unter Rühren langsam zugegeben und eine Stunde weitergerührt. Diese Lösung wurde maximal eine Woche verwendet. Kaliumbromid und Kaliumbromat wurden vor dem Ansetzen der Lösung 48 Stunden in einem Trockenschrank bei 220°C ausgeheizt (vgl. Kapitel 5.2.3).

SnCl₂/NH₂OH-Reduktionslösung wurde täglich hergestellt. Dazu wurde 11,9 g SnCl₂·2H₂O in 500 ml 3,6 Gew.-% Salzsäure aufgelöst und durch das Leiten der Lösung über einem Gold/Platin-Kollektor gereinigt, anschließend wurden 5 g NH₂OH zugegeben (vgl. Kapitel 5.2.2).

NaBH₄-Reduktionslösung wurde täglich durch Auflösen von 150 mg NaBH₄ in 500 ml 0,05 Gew.-% Natriumhydroxid hergestellt. Diese Lösung wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Natriumchlorid- bzw. *Kaliumiodid-Stammlösung* wurde wöchentlich durch Lösen von 17,5 g NaCl bzw. 65,4 mg KI in 100 ml UPW vorbereitet. Diese Salze wurden vorher 48 Stunden in einem Trockenschrank bei 220°C ausgeheizt (vgl. Kapitel 5.2.3).

DOC-Stammlösung wurde wöchentlich aus Huminsäurenatriumsalz hergestellt. Dazu wurden 110 mg des Salzes in 100 ml UPW gelöst. Der DOC-Wert dieser Lösung betrug 342 mg DOC l⁻¹. Diese Lösung wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

9.5 Realproben

Die Probennahme des Nordseewassers wurde vom Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH, Hamburg) durchgeführt. Die Proben wurden in PFA-Flaschen in einer Tiefe von 10 m ca. 75 km von der Küste entfernt genommen. Alle weiteren Gewässerproben wurden selbst in einer Tiefe von 0,3 m und einem Abstand von 1 m (Süßgewässer) bzw. 20 m (Meerwasser) von den Ufern entfernt genommen. Dazu wurde die 500 ml PFA-Probennahmeflaschen dreimal mit der Probe gespült, danach in das Wasser getaucht und unter Wasser verschlossen. In Tabelle 19 sind die Orte und Zeiten der Probennahme aufgelistet.

Tabelle 19 Orte und Zeiten der Probennahme der Gewässer-Realproben

Proben		Ort	Zeit
Flusswasser	Rhein	Mannheim-Nord, Deutschland	August 2007
	Mosel	Bernkastel-Kues, Deutschland	August 2007
	La Garonne	Buzet-sur-Baise, Frankreich	August 2007
Seewasser	Starnbergersee	Starnberg, Deutschland	August 2007
	Feringa See	Unterföhring, München-Nord, Deutschland	August 2007
	Echinger See	Garching, München-Nord, Deutschland	August 2007
Moorwasser	Deiningen Moor	Deining, München-Süd, Deutschland	August 2007
Meerwasser	Ligurisches Meer	Cecina, Italien	August 2005
	Nordsee	Mündungsgebiet der Elbe, Deutschland	Januar 2007

Die Proben wurden zum Abtrennen der Schwebstoffe mittels eines 0,45 µm-Filters unmittelbar nach der Probennahme filtriert und bei 4°C unter Lichtausschluss aufbewahrt. Für die Hg-Bestimmung wurden 250 µl konzentrierte Salzsäure (10 M) in einem 50 ml Kolben vorgelegt und mit der Probe aufgefüllt. Die DOC-Werte wurden nach EN 1484 DEV H3-Vorschrift mittels eines TOC-Geräts ermittelt.

Die zertifizierte Flusswasserprobe ORMS-3 wurde bei *National Reserarch Council Canada* (NRC-CNRC) bezogen und nach den im Zertifikat empfohlenen Vorgaben behandelt.

9.6 Methoden zur Hg-Bestimmung

Einige Messungen wurden mit dem in Kapitel 3.4 beschriebenen CV-AFS-System „Mercur“ durchgeführt. Die einzelnen Schritte des Messprogramms sind aus Tabelle 20 zu entnehmen.

Tabelle 20 Mercur-CV-AFS-Messprogramm (P: Probe; T: Trägerlösung; R: Reduktionslösung; GFS: Gas-Flüssig-Separator)

Messschritt		Zeiten von Start [s]	Fließraten von P/T/R [ml min ⁻¹]	Argon-Fließraten [ml min ⁻¹]	
				GFS	Küvette
1	Reaktion und Anreicherung	0-20	P8/S2/R2	170	-
2	Anreicherung und Spülen des System	21-50	S2/R2	170	-
3	Reinigen des Kollektors und der Küvette	51-60	-	-	830
4	Nullmessung	61-65	-	-	830
5	Thermodesorption	66-85		170	
6	Kühlen und Reinigen des Kollektors und der Küvette	86-135	-	170	830

* AFS-Messung bei 66-100 s von Start

Die Messbedingungen bzw. Probevorbereitungen variierten je nach angewandten Messverfahren und sind im Folgenden beschrieben:

A. EPA 1361-Methode zur Gesamtquecksilberbestimmung

Die *Gesamtquecksilberbestimmung* mittels der EPA 1361-Methode [18] wurde wie folgt durchgeführt: in einem 25 ml Kolben wurde 125 µl BrCl-Lösung vorgelegt und mit der zu bestimmenden Probe aufgefüllt. Nach dem mindestens zwölfstündigen Stehen wurde die Probe mit dem *Mercur*-Gerät nach dem im Tabelle 20 angegebenen Messprogramm gemessen. Die Kalibrierlösungen wurden ebenfalls mit 0,5 Vol.-% BrCl angesetzt. Als Reduktionslösung diente hier 2 Gew.-% SnCl₂/ 1 Gew.-% NH₂OH in 3,6 Gew.-% Salzsäure. Als Trägerlösung wurde 1,8 Gew.-% Salzsäure eingesetzt.

B. Bestimmung des anorganischen und elementaren Quecksilbers

Für die Bestimmung des *anorganischen Quecksilbers* wurden sowohl die Kalibrierlösungen als auch die Analyselösungen mit 0,5 Vol.-% HCl versetzt und ebenso mit der *Mercur-Methode* gemessen. Als Reduktionslösung wurde 2 Gew.-% SnCl₂/1 Gew.-% NH₂OH in 3,6 Gew.-% Salzsäure angesetzt. Als Trägerlösung diente 1,8 Gew.-% HCl. Durch Verwendung von ultrareinem Wasser statt der Reduktions- und Trägerlösung wurde der *Hg(0)-Gehalt* der Lösung ermittelt.

9.7 Statistische Grundlagen

9.7.1 Bewertung analytischer Ergebnisse

In der Analytik ist die Genauigkeit der Analyseergebnisse einer der wichtigsten Parameter. Die Genauigkeit setzt sich aus der Richtigkeit und Präzision zusammen.

Systematische Fehler, die sich in konstant- bzw. proportional-systematische Fehler unterteilen lassen, entstehen durch Matrix- oder Verfahreneinflüsse und wirken sich auf die Richtigkeit des Analysenergebnisses aus. Statistische Fehler wirken sich dagegen auf die Präzision des Analyseergebnisses aus. Während systematische Fehler vermieden werden können, treten statistische Fehler in jedem Fall auf und können allenfalls minimiert werden. Die Bewertung der Präzision eines Analyseergebnisses erfordert Mehrfachmessungen, die durch statistische Auswertung Rückschlüsse auf die wahre Konzentration des Analyten zulassen. Die in dieser Arbeit verwendeten statistischen Methoden zur Bewertung der Analyseergebnisse sind im Folgenden aufgeführt.

9.7.2 Bewertung statistischer Fehler

Wird eine Analytkonzentration n-fach bestimmt, so werden die zugehörigen Einzelmesswerte als y_i bezeichnet. Der Mittelwert \bar{y} errechnet sich nach Formel 1.

Formel 1 Mittelwert

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$$

\bar{y}	Mittelwert der Einzelmessungen
n	Anzahl der Messwerte
y_i	i-ter Einzelmesswert

Die Standardabweichung s ist ein Maß für die Streuung der Messwerte um ihren Mittelwert. Je enger die Werte um \bar{y} verteilt sind, desto kleiner ist die Standardabweichung. Sie wird nach Formel 2 berechnet.

Formel 2 Standardabweichung

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}}$$

s	Standardabweichung
n	Anzahl der Messwerte
y_i	i-ter Einzelmesswert
\bar{y}	Mittelwert der Einzelmessungen

9.7.3 Ermittlung der Verfahrenskenndaten aus einer Kalibrierfunktion

Bei der Atomfluoreszenzspektrometrie handelt es sich um eine kalibrierbedürftige Methode. Aus einem Kalibrierexperiment resultieren primär N Wertepaare (x_i, y_i) , wobei einem Konzentrationswert x_i der Informationswert y_i zugeordnet wird. N entspricht hierbei der Anzahl der Gesamtmessungen aller Kalibrierstandards. Durch die erhaltene Punktwolke kann eine ideale Gerade $\hat{y} = a + bx$ gelegt werden. Zur Bestimmung des Achsenabschnitts a und der Steigung b wird die Methode der kleinsten Fehlerquadrate nach Gauß herangezogen (lineare Regression). Dabei sind a und b wie folgt definiert:

Formel 3 Steigung der Kalibriergerade

$$b = \frac{N \sum_{i=1}^N x_i y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2}$$

b	Steigung
N	Gesamtzahl aller Messungen im Kalibrierexperiment
x_i	i -ter Konzentrationswert des Kalibrierexperiments
y_i	i -ter Einzelmesswert des Kalibrierexperiments

Formel 4 Achsenabschnitt der Kalibriergerade

$$a = \frac{\sum_{i=1}^N y_i - b \sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

a	Achsenabschnitt
b	Steigung
y_i	i -ter Einzelmesswert des Kalibrierexperiments
x_i	i -ter Konzentrationswert des Kalibrierexperiments
N	Gesamtzahl aller Messungen im Kalibrierexperiment

Die Reststandardabweichung s_y ist ein Maß für die Streuung der Messwerte um die Regressionsgerade. Sie wird nach Formel 5 berechnet.

Formel 5 Reststandardabweichung

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - 2}}$$

s_y	Reststandardabweichung
\hat{y}_i	aus der Regressionsfunktion berechneter i-ter Messwert
y_i	i-ter Einzelmesswert des Kalibrierexperiments
N	Gesamtzahl aller Messungen im Kalibrierexperiment

Ausgehend von s_y kann die Verfahrensstandardabweichung s_{x0} berechnet werden. Sie beschreibt in eindeutiger und allgemeingültiger Weise die Güte eines Analysenverfahrens.

Formel 6 Verfahrensstandardabweichung

$$s_{x0} = \frac{s_y}{b}$$

s_{x0}	Verfahrensstandardabweichung
s_y	Reststandardabweichung
b	Steigung

Die Unsicherheit der Kalibrierfunktion kann aus Berechnung der Unsicherheit aller Punkte x_i der Kalibrierfunktion bestimmt werden. Sie wird als Vertrauensbereich der Kalibrierfunktion bezeichnet. Dazu wird Formel 7 verwendet.

Formel 7 Vertrauensbereich der Kalibrierfunktion

$$VB_{\text{Kalib.}} = \sqrt{2F_{P, f_1, f_2}} \cdot s_y \sqrt{\frac{1}{N_c} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{b^2 \sum_{i=1}^{N_c} (x_i - \bar{x})^2}}$$

$VB_{\text{Kalib.}}$	Vertrauensbereich der Kalibrierfunktion
F	Tabellenwert des F-Tests ($f_1 = 2, f_2 = N - 2$)
P	statistische Sicherheit
s_y	Reststandardabweichung
N_c	Gesamtzahl aller Messungen im Kalibrierexperiment
x_i	i -ter Konzentrationswert des Kalibrierexperiments
\bar{x}	Mittelwerte der x_i
b	Steigung

Die geforderte statistische Sicherheit und die Anzahl der Wiederholungsmessungen wird durch das Quantil der t-Verteilung berücksichtigt, welche in den F-Test eingeht. Alle in dieser Arbeit berechneten Werte beziehen sich auf eine statistische Sicherheit von 95%.

Der Vertrauensbereich eines zukünftigen Messwerts, das Prognoseintervall $PI(x)$ ist ein Maß für die Messunsicherheit einer unbekannt Probe. Es wird mit Formel 8 berechnet.

Formel 8 Prognoseintervall

$$PI(x) = \pm t_{P,N-2} \cdot \frac{s_y}{b} \sqrt{\frac{1}{N_P} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{y}_{N_P} - \bar{y})^2}{b^2 \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}}$$

PI	Prognoseintervall
t	Quantil der t-Verteilung
P	statistische Unsicherheit
b	Steigung
s _y	Reststandardabweichung
N _P	Anzahl der Mehrfachmessungen einer zukünftigen Probe
N	Gesamtzahl aller Messungen im Kalibrierexperiment
\bar{y}_{N_P}	Mittelwert aus den Einzelmessungen der Probe
\bar{y}	Mittelwerte der y _i
x _i	i-ter Konzentrationswert des Kalibrierexperiments
\bar{x}	Mittelwerte der x _i

Neben der Verfahrensstandardabweichung bestimmt die Nachweisgrenze die Leistungsfähigkeit eines Verfahrens. Diese ist nach Funk et al. [134] definiert als die kleinste Konzentration, welche mit der jeweils geforderten statistischen Sicherheit nachgewiesen werden kann. Zu ihrer Ermittlung wird die Kalibrierfunktion herangezogen, da so im Gegensatz zum 3σ-Verfahren reale Streuungen der Messwerte über den betrachteten Konzentrationsbereich berücksichtigt werden. Die Nachweisgrenze wird nach Formel 9 unter Verwendung des Hilfwerts y_c (s. Formel 10) ermittelt.

Formel 9 Nachweisgrenze

$$\text{NWG} = 2 \cdot t_{P,N-2} \cdot \frac{s_y}{b} \sqrt{\frac{1}{N_P} + \frac{1}{N} + \frac{(y_c - \bar{y})^2}{b^2 \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}}$$

NWG	Nachweisgrenze
t	Quantil der t-Verteilung
P	statistische Unsicherheit
b	Steigung
s _y	Reststandardabweichung
N _P	Anzahl der Mehrfachmessungen einer zukünftigen Probe
N	Gesamtzahl aller Messungen im Kalibrierexperiment
\bar{y}	Mittelwerte der y _i
x _i	i-ter Konzentrationswert des Kalibrierexperiments
\bar{x}	Mittelwerte der x _i
y _c	Hilfswert (s. Formel 10)

Formel 10 Hilfswert zur Berechnung der Nachweisgrenze

$$y_c = a + t_{P,N-2} s_y \sqrt{\frac{1}{N_P} + \frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}}$$

a	Achsenabschnitt
t	Quantil der t-Verteilung
s _y	Reststandardabweichung
N _P	Anzahl der Mehrfachmessungen einer zukünftigen Probe
N	Gesamtzahl aller Messungen im Kalibrierexperiment
x _i	i-ter Konzentrationswert des Kalibrierexperiments
\bar{x}	Mittelwerte der x _i

9.7.4 Erkennen systematischer Fehler

Die Richtigkeit der Messergebnisse bzw. Vorhandensein der systematischen Fehler kann mit unterschiedlichen Methoden erfolgen. Für die interne Qualitätssicherung eignen sich vor allem zwei Methoden: Wiederfindungsversuche bzw. die Überprüfung mittels geeigneter, zertifizierter Referenzmaterialien. Auch die störenden Matrixeffekte können durch die Aufnahme einer Wiederfindungsfunktion erkannt werden. Dazu wird zunächst die Kalibrierfunktion des analytischen Grundverfahrens mit wässrigen Standardlösungen ermittelt.

Formel 11 Lineare Kalibrierfunktion

$$y_c = a_c + b_c \cdot x_c$$

y_c	Messwerte des Kalibrierexperiments
a_c	Achsenabschnitt der Kalibriergerade
b_c	Steigung der Kalibriergerade
x_c	Konzentrationen der Kalibrierungslösungen

Anschließend werden Analytstandards der Konzentration x_e in der entsprechenden Matrix hergestellt und analog unbekanntes Proben vermessen. Aus den erhaltenen Messwerten y_f werden mithilfe der Kalibrierfunktion die Konzentrationen x_f dieser Matrixlösungen errechnet. Durch Auftragen der berechneten Konzentrationen x_f gegen die eingesetzten Konzentrationen x_e und lineare Regression resultiert die Wiederfindungsfunktion.

Formel 12 Wiederfindungsfunktion

$$x_f = a_f + b_f \cdot x_e$$

x_f	berechnete Konzentrationen der Matrixlösungen
a_f	Achsenabschnitt der Wiederfindungsfunktion
b_f	Steigung der Wiederfindungsfunktion
x_e	eingesetzte Konzentrationen

Schließt der Vertrauensbereich der Steigung b_f den Wert eins ein, können proportional-systematische Fehler ausgeschlossen werden. Wenn der Vertrauensbereich des Achsenabschnitts a_f den Wert Null einschließt, sind auch konstant-systematische Fehler ausgeschlossen. Wichtige Voraussetzung für die Durchführbarkeit dieses Verfahrens ist die Vergleichbarkeit der Verfahrensstandardabweichung der Kalibrierfunktion mit der Reststandardabweichung der Wiederfindungsfunktion, die mit einem F-Test auf einem Konfidenzniveau von 99% bewiesen werden muss [134]. Die Steigung der Wiederfindungsfunktion wird als Wiederfindungsrate bezeichnet.

9.8 Geräte und Materialien

9.8.1 Quecksilberbestimmung

AFS Mercur mit Autosampler AS 52, Analytik Jena AG, Jena
Peristaltikpumpe HS 60, Analytik Jena AG, Jena
FIAS mit Heizeinheit, Analytik Jena AG, Jena

Steuerungssoftware:

WinAAS für Mercur Version 3.9, Analytik Jena AG, Jena
Hg-Speziation, Analytik Jena AG, Jena

Verschlauchung:

PHARMED[®]-Pumpenschläuche, LIQUID-Scan GmbH & Co. KG, Überlingen
MFA-Schlauch, LIQUID-Scan GmbH & Co. KG, Überlingen
PTFE-Schlauch, LIQUID-Scan GmbH & Co. KG, Überlingen

Andere Materialien:

Au/Pt-Netz, Au: 90% + Pt: 10%, Drahtdurchmesser 0,06 mm, Maschenweite
0,25 mm, 1024 Maschen cm^{-2} , Gewicht 4 g cm^{-2} , Heraeus, Hanau
Magnetventile 6606, Bürkert GmbH & Co. KG, Ingelfingen
0,45 μm -Filter, VWR, Darmstadt

9.8.2 Sonstige Geräte

GC-FID CP-3800 mit VF-5ms Säule, Varian, Palo Alto, USA

High TOC II, Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau

Laminarstromarbeitsplatz, Captair Filtersystem GmbH, Düsseldorf

Laminarstromarbeitsplatz, ASYS Prozess- und Reinraumtechnik GmbH, Dornstadt

Quarzglas-Ausdampfapparatur, H. Kürner Analysetechnik, Rosenheim

Reinstwasseranlage, EASYpure®RoDi, Wilhelm Werner GmbH, Leverkusen

Reinstwasseranlage, Direct-Q3, Millipore GmbH, Schwalbach

Trockenschrank, Memmert, Schwabach

9.9 Chemikalien

Aktivkohle, Ø ca. 2,5 mm, reinst, Merck, Darmstadt

Ameisensäure, 98-100%, Merck, Darmstadt

Arsen-Standardlösung (H_3AsO_4), 1000 mg·As l⁻¹, Merck, Darmstadt

Blei(II)-Nitrat Standardlösung, 1000 mg Pb l⁻¹, Merck, Darmstadt

Formaldehyd, 37%, Merck, Darmstadt

Huminsäure Natriumsalz, Roth, Karlsruhe

Hydroxylammoniumchlorid ($\leq 0,000001\%$ Hg), p.a., Merck, Darmstadt

Kaliumbromat, p.a., Merck, Darmstadt

Kaliumbromid, p.a., Merck, Darmstadt

Kaliumiodid, p.a., Merck, Darmstadt

Methylquecksilber(II)-chlorid Standardlösung, 1000 mg·Hg l⁻¹, Alfa Aesar, Karlsruhe

Natriumborhydrid, ($\leq 0,000005\%$ Hg), p.a., Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München

Natriumchlorid, p.a., Merck, Darmstadt

Natriumhydroxid, p.a., Merck, Darmstadt

Natriumsulfat, p.a., Merck, Darmstadt

Quecksilber(II)-nitrat Standardlösung, 1000 Hg mg·l⁻¹, Merck, Darmstadt

Salzsäure rauchend 37% ($\leq 0,001$ ppm Hg), p. a., Merck, Darmstadt

Schwefel, Ph. Eur. BP, Merck, Darmstadt

Selen-Standardlösung (SeO_2), 1000 mg·Se l⁻¹, Merck, Darmstadt

Zinn(II)-chlorid ($\leq 0,000001\%$ Hg), p.a., Merck, Darmstadt

10 Literatur

- 1 *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Weinheim, 1996.
- 2 Römpp, *Lexikon der Chemie*, Hrsg.: J. Fable, M. Regnitz, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998.
- 3 C. Bliefert, *Umweltchemie*, VCH, Weinheim, 1994.
- 4 <http://www.umweltlexikon-online.de/fp/archiv/RUBgesundheitsarbeitsplatz/MinamataKrankheit.php>
- 5 G. Eisenbrand, M. Metzler: *Toxikologie für Chemiker: Stoffe, Mechanismen, Prüfverfahren*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1994.
- 6 R.P. Mason, F.M.M. Morel, H.F. Hemond, *Water, Air and Soil Pollut.*, 80 (1995) 775.
- 7 R.P. Mason, W.F. Fitzgerald, *Sources, Sinks, and Biochemical Cycling of mercury in the Ocean*, Part 2.3; In: *Global and Regional Mercury Cycle: Sources, Fluxes and Mass Balance*; Eds. W. Bayens, R. Ebinghaus, O. Vasiliev; Kluwer Academic Publisher; Dordrecht, 1996.
- 8 D. Cossa, J. M. Martin, K. Takayanagi, J. Sanjuan, *Deep-Sea Res. Part II-Top. Stud. Oceanogr.*, 44 (1997) 721.
- 9 R.P. Manson, K.R. Rolfhus, W.F. Fitzgerald, *Mar. Chem.*, 61 (1998) 37.
- 10 C.H. Lamborg, O. Yigiterhan, W.F. Fitzgerald, P.H. Balcom, C.R. Hammerschmidt, J.W. Murray, *Mar. Chem.*, in press., 2007.
- 11 N. Bloom, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 46 (1989) 1131.

- 12 P.J. Craig, *Organomercury compounds in the environment; In: Organometallic Compounds*; In: *The Environment: Principles and Reactions*. Craig P.J., Ed., Longman; Harlow, 1986, chap. 2.
- 13 R. Melamed, R.C.V. Boas, C.O. Goncalves, E.C. Paiva, *J. Geochem. Explor.*, 58 (1997) 119.
- 14 R. Singh, A.R. Khwaja, B. Gupta, S.N. Tandon, *Talanta*, 48 (1999) 527.
- 15 S.N. Willie, D.C. Gregoire, R.E. Sturgeon, *Analyst*, 122 (1997), 751.
- 16 H. Emteborg, D.C. Baxter, W. Frech, *The Analyst*, 118 (1993) 1007.
- 17 X.-P. Yan, Y. Li, Y. Jiang, *Anal. Chem.*, 75 (2003) 2251.
- 18 EPA-Method 1631 Revision C: "Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry", 2001.
- 19 DIN EN 13506: „Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Quecksilber mittels Atomfluoreszenzspektrometrie“, 2001.
- 20 T. Labatzke, G. Schlemmer, *Anal. Bioanal. Chem.*, 378 (2004) 1075.
- 21 O. Wurl, O. Elsholz, R. Ebinghaus, *Anal. Chim. Acta*, 438 (2001) 245.
- 22 O. Elsholz, C. Frank, B. Matyschok, F. Steiner, O. Wurl, B. Stachel, H. Reincke, M. Schulze, R. Ebinghaus, M. Hempel, *Fres. J. Anal. Chem.*, 366 (2000) 196.
- 23 PARCOM Decision 90/3 on Reducing Atmospheric Emissions from Existing Chlor-Alkali Plants, <http://www.ospar.org/>
- 24 L.D. Hylander, M. Meili, *Sci. Tot. Environ.*, 304 (2003) 13.

- 25 P. Maxson, Mercury flows and safe storage of surplus mercury, Report for the European Commission – DG Environment, Brussels, 2006.
- 26 N.N Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH; Weinheim, 1988.
- 27 T.W. Clarkson, J.J. Strain, *Am. Soc. Nutritional Sci.*, 133 (2003) 1539S.
- 28 M.A. Jelili, A.H. Abbasi, *Br. J. Ind. Med.*, 16 (1981) 303.
- 29 Global Mercury Assessment, UNEP, Geneva, 2002.
- 30 Stoffmonographie Quecksilber – Referenz- und Human-Biomonitoring-Werte, Erschienen in: Bundesgesundheitsblatt – Gesundheitsforschung – Gesundheitsschutz, 42 (6), 1999.
- 31 E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter; Berlin, 1999.
- 32 W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner Studienbücher Chemie; Stuttgart, 1991.
- 33 M. Wilhelm, I. Lombeck, B. Kouros, J. Wuthe, F-K. Ohnesorge, Duplikatstudie zur Aufnahme von einigen Metallen/Metalloiden bei Kindern in Deutschland. Teil I: Arsen und Quecksilber, *Zbl. Hyg.*, 197, 1995.
- 34 <http://www.heise.de/tp/r4/artikel/23/23476/1.html>
- 35 <http://www.nimd.go.jp/english/>
- 36 J. Lebel, D. Mergler, M. Lucotte, M. Amorim, J. Dolbec, D. Miranda, G. Arantès, I. Rheault, P. Pichet, *Neurotoxicologie*, 17 (1996) 157.
- 37 M. Marek, *J. Dent. Res.*, 69 (1990) 1167.

- 38 H. Opitz, F. Schweinsberg, T. Grossmann, M.F. Wendt-Gallitelli, R. Meyermann, *Clin. Neuropath.*, 15 (1996) 130.
- 39 *Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie*, Hrsg.: W. Froth, D. Henschler, W. Rummel; Wissenschaftsverlag; Manheim, 1980.
- 40 IARC, Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Mercury and mercury compounds, 58, 1993.
- 41 Deutsche Forschungsgemeinschaft, MAK- und BAT-Werte-Liste, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- 42 M.G. Cherian, J.B. Hursh, T.W. Clarkson, J. Allen, *Arch. Environ. Health.*, 33 (1978) 109.
- 43 H.B. Lovejoy, Z.G. Bell, Jr. Vizona, T.R. Vizona, *J. Occup. Med.*, 15 (1973) 590.
- 44 M.R. Greenwood, T.W. Clarkson, R.A. Doherty, A.H. Gates, L. Amin-Zaki, S. Elhassani, M.A. Majeed, *Environ. Res.*, 16 (1978) 48.
- 45 W.F. Fitzgerald, C.H. Lamborg, C.R. Hammerschmid, *Chem. Rev.* 107 (2007) 641.
- 46 <http://www.umweltlexikon-online.de/fp/archiv/RUBenergie/FossileBrennstoffe.php>
- 47 E.G. Pacyna, J.M. Pacyna, F. Steenhuisen, S. Wilson, *Atmospheric Environment*, 40 (2006) 4048.
- 48 J.M. Wood, F.S. Kennedy, C.G. Rosen, *Nature* 220 (1968) 173.
- 49 S. Jensen, A. Jernelöv, *Nature* 223 (1969a) 753.

- 50 J.P. Kim, W.F. Fitzgerald, *Science*, 231 (1986) 1131.
- 51 M. Horvat, R-D. Wilken, *Fres. J. Anal. Chem.*, 366 (2000) 415.
- 52 I. Wängberg, St. Schmolke, P. Schager, J. Munthe, R. Ebinghaus, A. Iverfeldt, *Atm. Environ.t*, 35 (2001) 5477.
- 53 M. Berman, R. Bartha, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 36 (1986) 401.
- 54 J.B. Robinson, O.H. Tuovinen, *Microbiol. Rev.*, 48 (1984), 95.
- 55 A.K. Sijpensteijn, J.W. Vonk, *Rijksuniv. Gent*, 38 (1973), 759.
- 56 G.C. Campeau, R. Bartha, *Appl. Environ. Microbiol.* 50 (1985) 498.
- 57 C.C. Gilmour, E.A. Henry, R. Mitchel, *Am. Soc. Microbiol.*, 143 (1988) 306.
- 58 J.M. Wood, *Science*, 183 (1974) 1049.
- 59 T.P. Begley, A.E. Walts, C.T. Walsh, *Biochemistry*, 25 (1986) 7192.
- 60 G.M. Gadd, *FEMS Microbiol. Rev.*, 11 (1993) 297.
- 61 B. Hall, N.S. Bloom, J. Munthe, *Water Air Soil Pollut.*, 80 (1995) 337.
- 62 J.H. Weber, *Chemosphere*, 26 (1993) 2063.
- 63 T. Hamasaki, H. Nagase, Y. Yoshioka, T. Sato, *Cri. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 25 (1995) 25.
- 64 H. Nagase, Y. Ose, T. Sako, T. Ishikawa, *Sci. Total Environ.*, 32 (1984) 157.
- 65 D.Y. Wang, C.L. Qing, T.Y. Guo, Y.J. Guo, *Water Air Soil Pollut.*, 95 (1997) 35.

- 66 H. Niki, P.D. Maker, C.M. Savage, L.P. Breitenbach, *J. Phys. Chem.*, 87 (1983) 4978.
- 67 P. Sellers, C.A. Kelly, J.W.M. Rudd, A.R. MacHutchon, *Nature*, 380 (1996) 694.
- 68 V. Desauziers, N. Castre, P. Le Cloirec, *Environ. Technol.*, 18 (1997) 1009.
- 69 T.A. Jackson, G. Kipphut, R.H. Hesslein, D.W. Schindler, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 37 (1989) 387.
- 70 D. Wallschlaeger, M.V.M. Desai, R.-D. Wilken, *Water Air Soil Pollut*, 90 (1996) 507.
- 71 S.E. Lindberg, A.W. Andrenen, R.C. Harriss, *Geochemistry of mercury in the estuarine environment*, In: L.E. Cronin (Ed.), *Estuarine research, I: Chemistry, biology in the estuarine system*, Academic Press; New York, San Francisco, London, 1975.
- 72 W.O. Nelson, P.G.C. Campbell, *Environ. Poll.*, 71 (1991) 91.
- 73 M. Coquery, D. Cossa, J. Sanjuan, *Mar. Chem.*, 58 (1997) 213.
- 74 R.P. Mason, K.A. Sullivan, *Deep-Sea Res. Part II-Top. Stud. Oceanogr.*, 46 (1999) 937.
- 75 A. Kudo, H. Nagase, Y. Ose, *Water Res.*, 16 (1982) 1011.
- 76 M. Meili, *Mercury in Lakes and Rivers*; In: *Metal Ions in Biological Systems. Vol. 34: Mercury and its Effect on Environment and Biology*. A. Sigel and H. Sigel, Eds., Marcel Dekker Inc.; New York, 1997, chp. 2.
- 77 M. Leermakers, C. Meuleman, W. Baeyens, *Water Air Soil Pollut.*, 80 (1995) 641.

- 78 K. Minagawa, Y. Takizawa, *Anal. Chim. Acta*, 115 (1980) 103.
- 79 D. Cossa, J.-M. Martin, J. Sanjuan, *Marine Poll. Bull.*, 28 (1994) 381.
- 80 M. Horvat, J. Kotnik, M. Logar, V. Fajon, T. Zvonari, N. Pirrone, *Atm. Environ.*, 37 Supplement No. 1 (2003) 93.
- 81 G.M. Vandal, R.P. Mason, W.F. Fitzgerald, *Water Air Soil Pollut.*, 56 (1991) 791.
- 82 Z.F. Xiao, J. Munthe, W.H. Schroeder, O. Lindqvist, *Tellus Ser. B.*, 43 (1991) 267.
- 83 U. Harms, M. Bunke, Forschungsbericht FKZ 200 22 230, Hamburg, 2002.
- 84 S. Rio-Segade, C. Bendicho, *Spectrochim. Acta*, 54 Part B (1999) 1129
- 85 L.J. Shao, W.E. Gan, Q.D. Su, *Anal. Chim. Acta*, 562 (2006) 128.
- 86 T. Guo, J. Baasner, M. Gradl, A. Kistner, *Anal. Chim. Acta*, 320 (1996) 171.
- 87 N.S. Bloom, E.A. Crecelius, *Mar. Chem.*, 14 (1983) 49.
- 88 O. Wurl, O. Elsholz, R. Ebinghaus, *Talanta*, 52 (2000) 51.
- 89 M.J. Bloxham, S.J. Hill, P.J. Worsfold, *J. Anal. Atomic Spectr.*, 11 (1996) 511.
- 90 J.L. Capelo, I. Lavilla, C. Bendichio, *Anal. Chem.*, 72 (2000) 4979.
- 91 M. Galignani, H. Bahsas, M.R. Brunetto, M. Burguera, J.L. Burguera, Y. Petit de Pena, *Anal. Chim. Acta*, 369 (1998) 57.
- 92 L. Magos, *Analyst*, 96 (1971) 847.

- 93 Y. Umezaki, K. Iwamoto, *Buneski Kagaku*, 20 (1971) 173.
- 94 C.E. Oda, J.D. Ingle, *Anal. Chem.*, 53 (1981) 2305.
- 95 J. Manzoori, M.H. Sorouraddin, A.M.H. Shabani, *J. Anal. Atom. Spectr.*, 13 (1998) 305.
- 96 O. Haase, M. Klare, K. Krenzel-Rothensee, J.A.C. Broekaert, *Analyst*, 123 (1998) 1219.
- 97 J.A. Rodrigues-Vazques, *Talanta* 25 (1978) 299
- 98 S. Rapsomanikis, P.J. Craig, *Anal. Chim. Acta*, 248 (1991) 563.
- 99 J.J.B. Nevado, R.C.R.M. Doimeadios, F.J.G. Bernardo, M.J. Moreno, J. *Chromat. A*, 1093 (2005) 21.
- 100 R. Ritsema, O.F.X. Donard, *Appl. Organomet. Chem.*, 8 (1994) 571
- 101 N. Demuth, K.G. Heumann, *Anal. Chem.*, 73 (2001) 4020.
- 102 H. Emteborg, J. Snell, J. Qian, W. Frech, *Chemosphere*, 39 (1999) 1137.
- 103 K. G. Heumann, *Elementspurenbestimmung mit der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse*; In : H. Günzler, R. Borsdorf, W. Fresenius, W. Huber, H. Kelker, I. Lüderwald, G. Tölg und H. Wissner (Hrsg.), *Analytiker Taschenbuch*, Bd. 9, Springer Verlag; Heidelberg, 1990.
- 104 O. Evans, G.D. McKee, *Analyst*, 113 (1988) 243.
- 105 J.M. Costa-Fernandez, M. Lunzer, R.P. Garcia, A.S. Medel, N. Bordel-Garcia, *J. Anal. At. Spectrom.*, 10 (1995) 1019.
- 106 Y.H. Lee, J. Mowrer, *Anal. Chim. Acta*, 221 (1989) 259.

- 107 B.C. Mondal, A.K. Das, *Anal. Chem. Acta*, 477 (2003) 73.
- 108 L. Harwardt, Diplomarbeit, TU München, Garching, 2004.
- 109 H. Bagheri, A. Gholami, *Talanta*, 55 (2001) 1141.
- 110 W.F. Fitzgerald, T.W. Clarkson, *Environ. Health. Perspect.*, 96 (1991) 159.
- 111 N.S. Bloom, *Influence of analytical conditions on the observed "reactive mercury" concentrations in natural freshwaters*; In: Mercury Pollution: Integration and Synthesis; C.J. Watras, J.W. Huckabee; Eds.; Ann Arbor, MI; 1994, Chapter VI.2.
- 112 K. Gardfeldt, M. Horvat, J. Sommar, J. Kotnik, V. Fajon, I. Wängberg, O. Lindqvist, *Anal. Bioanal. Chem.*, 374 (2002) 1002.
- 113 E. Lanzillotta, R. Ferrara, A. Ricceri, *Chemosphere*, 45 (2001) 935.
- 114 J. Ruzicka, E.H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, 78 (1975) 145.
- 115 J.C.D. Andrade, C. Pasquini, N. Baccan, J.C.V. Loon, *Spectrochim. Acta*, 38B (1983) 1329.
- 116 H. Monita, T. Kimoto, S. Shimomura, *Anal. Lett.*, 16 (1983) 1187.
- 117 H. Brandenberger, H. Bader, *At. Absorpt. Newslett.*, 6 (1967) 101.
- 118 M.J. Fishman, *Anal. Chem.*, 42 (1970) 1462.
- 119 R. Ferrara, A. Seritti, C. Barghigiani, A. Petrosino, *Anal. Chim. Acta*, 117 (1980) 391.
- 120 J.E. Scott, J.M. Ottaway, *Analyst*, 106 (1981) 1076.

- 121 R. Dumarey, R. Dams, J. Hoste, *Anal. Chem.*, 57 (1985) 2638.
- 122 R. Ebinghaus, S.G. Jennings, W.H. Schroeder, T. Berg, T. Donaghy, J. Guentzel, C. Kenny, H.H. Kock, K. Kvietskus, W. Landing, T. MuKhleck, J. Munthe, E.M. Prestbo, D. Schneeberger, F. Slemr, J. Sommar, A. Urba, D. Wallschlag, Z. Xiao, *Atm. Environ.*, 33 (1999) 3063.
- 123 R. Trittler, H. Schilcher, *Fres. J Anal Chem*, (1994) 659.
- 124 C. Caldwell, *Environ. Sci. Technol.*, 40 (2006) 7535.
- 125 B. Salih, R. Say, A. Denizli, Ö. Genc, E. Piskin, *Anal. Chem. Acta*, 371 (1998) 177.
- 126 M.B. Alamin, A.M. Bejey, J. Kuera, J. Mizera, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 270 (2006) 143.
- 127 K. Cammann, *Instrumentelle Analytische Chemie*, Spektrum; Heidelberg, Berlin, 2001.
- 128 J.E. Kapuel, P.W. Hendrikse, J.S. Bongers, *Anal. Chim. Acta*, 81 (1976) 53
- 129 T. Nakahara, T. Tanaka, S. Musha, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 51 (1978) 2020.
- 130 T. Labatzke, H. Gleisner, D. Böwe, *LABO*, 7 (2002) 1.
- 131 V. Czabon, *Fresen. J. Anal. Chem.*, 342 (1992) 760.
- 132 E. Hartmann, *Fresen. J. Anal. Chem.*, 342 (1992) 764.
- 133 H. Günzler, *Akkreditierung und Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie*, Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg, Neu-York, 1994.

- 134 W. Funk, V. Damman, G. Donnevert, *Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie*, VCH; Weinheim, 1992.
- 135 R. Ebinghaus, H.H. Kock, A.M. Coggins, T.G. Spain, S.G. Jennings, Ch. Temme, *Atm. Environ.*, 36 (2002) 5267.
- 136 C.H. Lamborg, W.F. Fitzgerald, J. O'Donnell, T. Torgersen, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 66/7 (2002) 1105.
- 137 O. Lindqvist, K. Johansson, L. Bringmark, B. Timm, M. Aastrup, A. Andersson, G. Hovsenius, L. Hakanson, A. Iverfeldt, M. Meili, *Water Air and Soil Pollut*, 55 (1991), 143.
- 138 S.E. Lindberg, T.P. Meyers, G.E.Jr. Taylor, R.R. Turner, W.H. Schroeder, *J. Geo. Res.*, 97 (2) (1992) 2519.
- 139 P. Lansens, C. Meuleman, W. Baeyens, *Anal. Chim. Acta*, 229 (1990) 281.
- 140 N. Demuth, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2001.
- 141 K. Küllmer, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2002.
- 142 J.L. Parker, N.S. Bloom, *Sci. Tot. Environ.*, 337 (2005) 253
- 143 P. Sellers, C.A. Kelly, J.W.M. Rudd, A.R. Mac Hutcheon, *Nature*, 380 (1996) 694.
- 144 R. Ahmed, M. Stoepler, *Analyst*, 111 (1986) 1371.
- 145 C. Feldman, *Anal. Chem.*, 46 (1974) 99.
- 146 V. Krivan, H.F. Haas, *Fres. J. Analyt. Chem.*, 332 (1988) 1.

- 147 M. Leermakers, P. Lansens, W. Baeyens, *Fres. J. Analyt. Chem.*, 336 (1990) 655.
- 148 S. Caroli, G. Forte, A.L. Iamiceli, A. Lusi, *Microchemical J.*, 54 (1996) 418
- 149 J.M. Lo, C.M. Wai, *Anal. Chem.*, 47 (1975) 1869.
- 150 W.R. Hatch, W.L. Ott, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 2085.
- 151 M. Meili, *Mercury in Lakes in Rivers*; In: Metal ions in biological systems. Vol. 34: Mercury and its Effect on Environment and Biology; A. Sigel and H. Sigel, Eds. Marcel Dekker Inc.; New York, 1997, chp. 2.
- 152 L. Sigg, W. Stumm, *Aquatische Chemie*, Verlag der Fachvereine, Zürich, 1989.
- 153 G. Abbt-Braun, *Praktische Aspekte von Huminstoffen*; In: Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.; Hrsg.: Lehr- und Handbuch Wasserversorgung; Bd. 5. Wasserchemie für Ingenieure; R. Oldenburg Verlag, München, Wien, 1993.
- 154 O. Haase, M. Klare, K. Krenzel-Rothensee, J.A.C. Broekaert, *The Analyst*, 123 (1998) 1219.
- 155 E. Worch, *Wasser und Wasserinhaltsstoffe*, Tuebner Verlag, Stuttgart, 1997.
- 156 P.A. Cox, *The Elements on Earth*, Oxford University Press, Oxford, 1995.
- 157 F. Seel, *Grndlagen der anaytischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 6 Auflage, 1976.
- 158 J. Toffaletti, J. Savory, *Anal. Chem.*, 47 (1975) 2091.
- 159 M. Devaud, *J. Organomet. Chem.*, 220 (1981) C27.

- 160 M.B. Filippelli, F. Baldi, F.E. Brinckman, G.J. Olson, *Environ. Sci. Technol.*, 26 (1992) 1457.
- 161 P.J. Craig, D. Mennie, M. Needham, N. Ostah, O.F.X. Donard, F. Martin, *J. Organomet. Chem.*, 447 (1993) 5.
- 162 P.J. Craig, H. Garraud, S.H. Laurie, D. Mennie, G.H. Stojak, *J. Organomet. Chem.*, 468 (1994) 7.
- 163 P.J. Craig, R.O. Jenkins, G.H. Stojak, *Chemosphere*, 39 (1999) 1181.
- 164 H.J. Einbrodt, S. Michels, *Selen*; In: *Metalle in der Umwelt*; Hrsg.: E. Merian; Verlag Chemie; Weinheim, Deerfield Beach/Florida, Basel, 1984.
- 165 L. Fishbein, *Selenium*; In: *Metals and Their Compounds in the Environment*; Edt.: E. Merian; VHC; Weinheim, 1991.
- 166 U. Ewers, H.W. Schlipkötter, *Lead*; In: *Metals and Their Compounds in the Environment*; Edt.: E. Merian; VHC; Weinheim, 1991.
- 167 Internationale (PCT-)Patentanmeldung Nr. PCT/EP2007/00633, *Aktivierter Quecksilberkollektor und Verfahren zur selektiven Bestimmung von Quecksilberspezies*, Analytik Jena AG, Technische Universität München.
- [168] P. Tschöpel, G. Tölg, *J. Trace and Microprobe Techniques*, 1 (1982) 1.