

Bestimmung von Gesamt-Quecksilber in Wässern mittels AAS

1 Arbeitsgrundlagen

- DIN 38 402 - A 21; Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Wasserproben, (EN ISO 5667-3, April 1996) (Entwurf: Januar 1990)
- DIN 38 402 - A 30; Vorbehandlung, Teilung und Homogenisierung heterogener Wasserproben für die Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) (Juli 1986)
- DEV A 30/31; Vorbehandlung, Teilung und Homogenisierung heterogener Wasserproben für die Bestimmung von Schwermetallen (20. Lieferung 1988)
- DIN 38 402 - A 51; Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (Mai 1986)
- DEV E 12; Bestimmung von Quecksilber mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) (24. Lieferung 1991)
- DIN EN 1483 Bestimmung von Quecksilber (August 1997)
- DIN EN 12338; Bestimmung von Quecksilber, Verfahren nach Anreicherung durch Amalgamtechnik (Entwurf Mai 1996)
- AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
Herausgegeben von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)
Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin 1991

Weitere Literatur siehe Abschnitt 10

2 Zweck

Dieses Merkblatt regelt die "Analytische Qualitätssicherung" (AQS) bei der Bestimmung des Elements Quecksilber nach Entwurf 38 406-E 12 (Blaudruck), DIN EN 1483 bzw. DIN EN 12338 (siehe auch Tabelle 1).

Dieses Merkblatt beinhaltet Hinweise zu diesen Normen und Norm-Entwürfen und zur praktischen Durchführung.

3 Reinigung der Gerätschaften

Die Reinigung der Probenahmegefäße und Probenflaschen erfolgt nach dem DIN-Entwurf 38 402 - A 21, Abschnitt 3.2.3.

Der Einsatz von Laborspülmaschinen dient der Vorreinigung. Dabei ist darauf zu achten, daß in der eingesetzten Laborspülmaschine keine Reinigung von mit Quecksilber besonders kontaminierten Geräten (z.B. aus der CSB-Bestimmung) erfolgt. Eine spezifische Reinigung unmittelbar vor dem Gebrauch (Gefäße gefüllt mit verdünnter HNO₃ suprapur oder vergleichbarer Qualität über Nacht stehen lassen, anschließend mit hochreinem Wasser ausspülen) hat in jedem Fall zu erfolgen. Stichprobenartig sind die verwendeten Reinigungsmittel und die Gefäße auf erhöhte Blindwerte zu überprüfen. Für weitergehende Anforderungen müssen die Gerätschaften ausgedämpft werden. Gegebenenfalls ist nach dem Prinzip der subboiling Technik vorzugehen (Anhang 2). Fabrikneue Gerätschaften sind solange zu behandeln, bis kein Quecksilber mehr nachweisbar ist (< NG gem. DIN 32 645).

Grundsätzlich sind für die verschiedenen Matrices (z.B. Grundwasser, Abwasser, Schlamm) separate Flaschensätze zu verwenden. Bei häufig wiederkehrenden Untersuchungen kann es sinnvoll sein, jeder Meßstelle einen Flaschensatz zuzuordnen.

4 Probenahme und Probengefäße

Die Probenahme ist unter Berücksichtigung der Besonderheiten der Probenmatrix durchzuführen. Es ist darauf zu achten, daß keine Verluste durch Sorption an bzw. keine Mehrbefunde durch Herauslösen aus den Probenahmegerätschaften auftreten und nur ein geringes Luftvolumen in der Probenflasche verbleibt. Daher sind quecksilberfreie Probenahmegerätschaften und Probenflaschen zu verwenden; dies ist durch geeignete AQS-Maßnahmen zu überwachen.

Als für die Probenahmegerätschaften und Probenflaschen geeignete Materialien haben sich bewährt: Laborglas, Quarzglas, fluoriertes Ethylen-Propylen-Kopolymer (FEP), Polysulfon (PSF), Perfluoralkoxy (PFA) und Polytetrafluorethylen (PTFE).

Es ist darauf zu achten, daß die eingesetzten Gefäße eine glatte, geschlossene Oberfläche (keine Kratzer) aufweisen. Ebenso sind Flaschen ohne Schliff vorzuziehen.

Aufgrund des niedrigen Arbeitsbereiches ist in begründeten Fällen eine Feldblindprobe zu entnehmen und zu vermessen (vergl. Merkblätter zur Probenahme). Dazu wird Reinstwasser aus dem Labor, dessen Blindwert geprüft wurde, vor Ort wie eine natürliche Probe behandelt und allen Verfahrensschritten unterworfen. Transport, Lagerung und Messung erfolgen gemeinsam mit den gleichzeitig entnommenen Proben. Das Ergebnis der Feldblindprobe ist zu dokumentieren.

5 Konservierung

Die Proben werden entsprechend der angewandten Norm konserviert. Da über den zulässigen Lagerzeitraum einer so konservierten Probe keine einheitlichen Angaben gemacht werden, sind die Proben umgehend zu analysieren.

Anmerkung 1: *Es wurde beobachtet, daß trotz Konservierung nach DIN 38406-E 12 eine Instabilität der Kalibrierlösungen auftreten kann. Diese Instabilität kann durch Zusatz von KCl-Lösung (0,5 ml 20%ige KCl-Lösung auf 100 ml Lösung) oder HCl (1 ml konzentrierte HCl auf 100 ml Lösung) weitgehend zurückgedrängt werden.*

Die zur Konservierung eingesetzten Reagenzien sind bei jeder Serie auf den Quecksilberblindwert zu überprüfen.

6 Probenvorbehandlung

Die Probenvorbehandlung erfolgt gemäß den Angaben der angewandten Norm bzw. Vorschrift. Die Probe muß vor der Bearbeitung auf Raumtemperatur gebracht werden.

Eine Aliquotierung erfolgt nach DIN 38 402-A 30 bzw. DEV A 30/31.

Die Homogenisierung mit Ultraschall darf wegen der Gefahr des Ausgasens von Quecksilber und seiner leichtflüchtigen Verbindungen nicht angewendet werden.

Um eine Kontamination der Originalprobe zu verhindern, wird für Verdünnungen (Blindwert des Verdünnungswassers prüfen!), Standardadditionen etc. ein Teil der homogenisierten Probe ohne Hilfsmittel in ein Gefäß überführt und aus diesem das entsprechende Aliquot mittels einer geeigneten Pipette entnommen. Diese Vorgehensweise ist nicht geeignet für Proben, die während der Überführung inhomogen werden. Gestattet die Art der Probe keine Aliquotierung, so ist die Gesamtprobe aufzuschließen.

Die eingesetzten Laborgerätschaften sind ausschließlich für die Quecksilber-Analytik zu verwenden sowie den verschiedenen Massenkonzentrationsbereichen zuzuordnen. Die Reinigung der Glasgefäße erfolgt gemäß Abschnitt 3.

7 Aufschluß

Folgende Aufschlüsse werden in den zitierten Analysenverfahrensvorschriften beschrieben (siehe auch Tabelle 1):

7.1 naßchemisch (KMnO_4 / $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)

7.2 Ultraschallaufschluß

7.3 Autoklaven-Aufschlußverfahren

7.4 Mikrowellenaufschluß

Das je nach Untersuchungsmatrix ausgewählte Aufschlußverfahren wird auf seine Eignung mit Hilfe des Natrium-Salzes der 2-(Ethylmercurimercapto)-benzoesäure überprüft (Wiederfindungsraten zwischen 90 und 110%).

Anmerkung 2: *DIN EN 1483 gibt vor, daß Verfahren 7.2, 7.3 und 7.4 nur angewandt werden dürfen, wenn sichergestellt ist, daß sie in ihrer jeweiligen Leistungsfähigkeit der des Verfahrens 7.1 äquivalent sind. Dieses gilt auch für andere Aufschlußverfahren. Wie z.B. die Probenvorbehandlung mit Kaliumbromid/Kaliumbromat [4].*

8 Durchführung

Die Durchführung der Bestimmung erfolgt in der Regel nach einer der nachstehenden Methoden (siehe auch Tabelle 1):

- Bestimmung des Quecksilbers nach Reduktion mit Sn(II)Cl_2 ohne Anreicherung (Entwurf DIN 38 406-E 12; DIN EN 1483)
- Bestimmung des Quecksilbers nach Reduktion mit NaBH_4 ohne Anreicherung (Entwurf DIN 38 406-E 12; DIN EN 1483)
- Bestimmung des Quecksilbers nach Reduktion mit Sn(II)Cl_2 und Anreicherung durch Amalgamieren (Entwurf DIN 38 406-E 12; DIN EN 12 338 - Entwurf)
- Bestimmung des Quecksilbers nach Reduktion mit NaBH_4 und Anreicherung durch Amalgamieren (Entwurf DIN 38 406-E 12; DIN EN 12 338 - Entwurf)

Mit Einsatz der Fließinjektionstechnik (FIA) arbeitet man bei Anwendung des Entwurfs DIN 38 406-E 12 und DIN EN 1483 ebenfalls normenkonform. Dabei sind die folgenden Hinweise auf mögliche Fehlerquellen zu beachten:

- Ventil häufiger reinigen (ein Ventil in Reserve halten),
- Wöchentliche Überprüfung der Pumpen (insbesondere der Rollen, Siliconöl oder Vaseline als Schmierstoff),
- Verbindungen (Drehverschlüsse) vorsichtig anziehen und auf Dichtheit überprüfen,
- Totvolumen durch kurze Schlauchwege gering halten
- regelmäßige Prüfung des Sammlers bei der Amalgammethode, da hohe Gehalte anderer Hydridbildner die Funktionsfähigkeit nachteilig beeinflussen können.

Bei Anwendung des Standard-Kalibrierverfahrens sind zwei Fälle zu unterscheiden:

- die Bezugslösungen werden analog den Proben aufgeschlossen (analog Entwurf DIN 38406-E 12)
- die Bezugslösungen werden nicht aufgeschlossen (analog Entwurf DIN 38 406-E 12 und CEN-Normentwürfe).

Werden die Bezugslösungen analog den Proben aufgeschlossen, so sind Nullwert- und Blindwertlösung identisch; die Blindwertlösung ist in diesem Fall eine Bezugslösung und bestimmt den Nullpunkt der Kalibration.

Werden die Bezugslösungen nicht aufgeschlossen, so müssen der Nullwertlösung die gleichen Reagenzien zugegeben werden, wie den anderen Bezugslösungen. In diesem Fall ist die Blindwertlösung nicht als Nullwertlösung geeignet.

Zur Erkennung und Beseitigung spektraler und nicht-spektraler Störungen wird verwiesen auf

- Entwurf 38 406-E 12;
- DIN EN 1483;
- Angaben der Gerätehersteller.

9 Maßnahmen zur Analytischen Qualitätskontrolle (AQK)

9.1 Interne Qualitätskontrolle [5-8]

Die Maßnahmen der "Internen Qualitätskontrolle" sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Laborintern sind für jeden Quecksilber-AAS-Meßplatz

- bei Neuaufstellung
- nach wesentlichen Änderungen am Meßplatz
- nach wesentlichen Änderungen des Analysenverfahrens
- mindestens 1x jährlich

und für jede Mitarbeiterin und jeden Mitarbeiter, besonders bei Neueinstellungen oder Neueinweisungen, folgende Arbeiten durchzuführen:

- 10-Punkt-Kalibrierung im niedrigsten angestrebten Arbeitsbereich nach DIN 38402-A51 (Die Kalibrierfunktion über das Gesamtverfahren mit aufgeschlossenen Bezugslösungen ist einmal jährlich durchzuführen. Dabei darf sich die Kalibrierfunktion mit Aufschluß nicht signifikant von einer Kalibrierfunktion ohne Aufschluß unterscheiden) [5].
 - Berechnung des Verfahrensvariationskoeffizienten (V_{XO}),
 - Vergleich der errechneten V_{XO} -Werte mit der "Prüfgröße PG" von 3,33 % [6].
- Entscheidung:

$$V_{XO} < PG = 3,33 \% \text{ Methode wird beherrscht}$$

$$V_{XO} > PG = 3,33 \% \text{ Methode wird nicht beherrscht.}$$

Bei Eintreten des letzten Falles muß die Ursache gesucht und beseitigt und die Kalibrierung wiederholt werden.

Arbeitstäglich sind folgende Regelkarten zu führen:

- Mittelwertkontrollkarte über das Gesamtverfahren (vgl. Tab. 2)
- Blindwertkontrollkarte
- Spannweitenkontrollkarte

Die Ergebnisse der Feldblindprobe sind zu dokumentieren.

Außerdem ist die Überprüfung der charakteristischen Masse oder eines äquivalenten Wertes (es wird empfohlen diese Werte graphisch darzustellen) vorzunehmen.

Zur Überprüfung der eingeschränkten Richtigkeit von Analyseergebnissen sind Referenzmaterialien (möglichst zertifiziert nach ISO Guides 30 - 35 bzw. DIN 32 811) einzubeziehen.

Bezugsadressen: siehe Anhang 1.

9.2 Externe Qualitätskontrolle

An Ringversuchen und Vergleichsuntersuchungen ist teilzunehmen. Qualitätsziele hierfür werden von den Veranstaltern festgelegt.

9.3 Absicherung der Ergebnisse

Zur Absicherung des Analysenergebnisses können eine Reihe von Maßnahmen ergriffen werden, die hier in einer Hierarchie zunehmender Schärfe oder zunehmenden Arbeitsaufwandes angeordnet sind:

- Durchführung von Doppelbestimmungen, tolerierbare Abweichung in Abhängigkeit von der Quecksilber-Konzentration:
 - < 0,1 µg/l: 15 %; 0,1 µg/l bis 0,5 µg/l: 10 %; > 0,5 µg/l: 5 %,
- Messung von Verdünnungen, tolerierbare Abweichung 10 % - 15 %,
- Messung von Standardlösungen nach jedem zehnten Meßwert,
- Messung mit Standardaddition,
- Messung mit einer anderen Analysenmethode (z.B.: höhere Massenkonzentrationsbereiche mit ICP-MS, niedere Massenkonzentrationsbereiche mit Atomfluoreszenzspektrometrie; Inversvoltammetrie).
- Bei der Standardaddition ist aus den Informationswerten und den Aufstock-Massenkonzentrationen die "Prüfgröße Xp" nach dem Xp-Modell zu bestimmen [7]. Es sind mindestens drei Aufstockungen vorzunehmen und das Signifikanzniveau ist bei P = 95 % und einseitiger Betrachtung zu wählen! Entscheidung:
 - X > Xp Analysenergebnis ist akzeptiert
 - X < Xp Analysenergebnis ist nicht quantifizierbar

Die Berechnung entsprechend des Xp-Modells kann auch mit der DIN 32 645 vorgenommen werden.

10 Literatur

[1] Normen

- DIN 38 402 - A 11; Probenahme von Abwasser (Juni 1985)
- DIN 38 402 - A 12; Probenahme aus stehenden Gewässern (Juni 1985)
- DIN 38 402 - A 13; Probenahme aus Grundwasserleitern (Dezember 1985)
- DIN 38 402 - A 14; Probenahme von Roh- und Trinkwasser (März 1986)
- DIN 38 402 - A 15; Probenahme aus Fließgewässern (Juli 1986)
- DIN 38 402 - A 19; Probenahme von Schwimm- und Badebeckenwasser (April 1988)
- DIN 38 402 - A 20; Probenahme aus Tidegewässern (August 1987)
- DIN 32 645; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen (Mai 1994)

[2] B. Welz, Atomabsorptionsspektrometrie, Verlag Chemie, Weinheim 1983.

- ### [3] a) Welz, Hrsg., Atomspektrometrische Spurenanalytik, Verlag Chemie, Weinheim 1982
- b) Welz, Hrsg., Fortschritte in der Atomspektrometrischen Spurenanalytik, Band 1, Verlag Chemie, Weinheim 1984.
 - c) Welz, Hrsg., Fortschritte in der Atomspektrometrischen Spurenanalytik, Band 2, Verlag Chemie, Weinheim 1986.
 - d) Welz, Hrsg., 4. Kolloquium Atomspektrometrische Spurenanalytik, Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co.GmbH, 1987.

- [4] US-EPA Method 245.7
Determination of mercury in water by semi-automated cold vapour atomic fluorescent spectrometry (Rev. No. 1.1, June 1994 - EMMC version)
- [5] K. Doerffel
Statistik in der Analytischen Chemie, 2. Auflage,
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1982
- [6] D. Rinne und W. Leger,
Qualitätsziele für die Schwermetallbestimmungen mit spektroskopischen Methoden,
Vom Wasser 74, 91 (1990).
- [7] V. Dammann, W. Funk, G.v. Marcard, G. Papke und D. Rinne,
Zur Problematik der Bestimmungsgrenze in der Wasseranalytik,
Vom Wasser 66, 97 (1986).
- [8] W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert
Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie,
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1992

Anwendungsbereiche und Verfahrensschritte	38 406-E12 Entwurf (1990)	DIN EN 1483 (1997)	DIN EN 12338 (Entwurf Mai 1996)	Bemerkungen
Anwendungsbereich	Wasser 0,01 - 10 µg/l	Grund-, Oberflächen- und Abwässer 0,1 - 10 µg/l	Grund-, Oberflächen- und Abwässer 0,01 - 1 µg/l	Konzentrationsbereiche hängen von der jeweiligen Verfahrensvariante ab
Probenahme und Vorbehandlung	Stabilisierungslösung vorlegen: HNO ₃ / K ₂ Cr ₂ O ₇ pH ≈ 1	Stabilisierungslösung vorlegen: HNO ₃ / K ₂ Cr ₂ O ₇ pH ≈ 1	Stabilisierungslösung vorlegen: HNO ₃ / K ₂ Cr ₂ O ₇ pH ≈ 1	
Aufschlußverfahren	1. Naßchemisch (KMnO ₄ / K ₂ S ₂ O ₈) 2. Ultraschall	Norm: Naßchemisch (KMnO ₄ / K ₂ S ₂ O ₈) Anhang A: Ultraschall Anhang B: Autoklaven Anhang C: Mikrowellen	Norm: Naßchemisch (KMnO ₄ / K ₂ S ₂ O ₈) Anhang A: Ultraschall Anhang B: Autoklaven Anhang C: Mikrowellen	DIN EN 1483: A, B und C normativ
Durchführung der Bestimmung	1. Reduktion mit SnCl ₂ ohne Anreicherung 2. Reduktion mit NaBH ₄ ohne Anreicherung 3. Reduktion mit SnCl ₂ und Anreicherung durch Amalgamieren 4. Reduktion mit NaBH ₄ und Anreicherung durch Amalgamieren	1. Reduktion mit SnCl ₂ ohne Anreicherung 2. Reduktion mit NaBH ₄ ohne Anreicherung	1. Reduktion mit SnCl ₂ und Anreicherung 2. Reduktion mit NaBH ₄ und Anreicherung	

Tabelle 1: Übersicht der im vorliegenden Merkblatt besprochenen Normen bzw. Norm-Entwürfe

AQK-Maßnahme	Matrix/Standard	Häufigkeit	Qualitätsanforderungen	Bemerkungen
Ermittlung von V_{x0} nach DIN 38 402-A51	Standardlösung	<ul style="list-style-type: none"> - Einübphase - bei wesentlichen Änderungen der Versuchsbedingungen - mindestens jährlich 	$V_{x0} < 3,33 \%$	<ul style="list-style-type: none"> - Auf die Überprüfung der Varianzhomogenität kann verzichtet werden. - Niedrigster anzustrebender Arbeitsbereich
Ermittlung von V_{x0} nach DIN 38 402-A51	aufgeschlossene Standardlösung	<ul style="list-style-type: none"> - Einübphase - bei wesentlichen Änderungen der Versuchsbedingungen - mindestens jährlich 	$V_{x0} < 3,33 \%$	<ul style="list-style-type: none"> - Auf die Überprüfung der Varianzhomogenität kann verzichtet werden. - Niedrigster anzustrebender Arbeitsbereich - keine wesentliche Abweichung zur Kalibrierung ohne Aufscluß
Mittelwert-kontrollkarte	Standardlösung, besser: zertifiziertes Material (Natrium-Salz der 2-Ethylmercurimercapto-benzoessäure)	<ul style="list-style-type: none"> - in jeder Serie - mindestens arbeitstäglich 	Verfahren in Kontrolle	siehe Merkblatt A-2
Spannweiten-kontrollkarte	Originalprobe	<ul style="list-style-type: none"> - in jeder Serie - mindestens arbeitstäglich 	Verfahren in Kontrolle	siehe Merkblatt A-2
Blindwert-kontrollkarte	Blindwertlösung	<ul style="list-style-type: none"> - in jeder Serie - mindestens arbeitstäglich 	Verfahren in Kontrolle	siehe Merkblatt A-2

Tabelle 2: Laborinterne Maßnahmen zur statistischen Qualitätskontrolle

Anhang 1

Bezugsadressen für Standards sind u.a.:

- NIST-Standard:
Winopal-Forschung
Dipl.-Met. G. Winopal
Echternfeld 25
D-30657 Hannover
Tel.: 0511 / 65444
- The Office of Reference Materials
Laboratory of the Government Chemist
Queens Road, Teddington
Middelsex TW11 OLY
Great Britain
- Promochem GmbH
Postfach 10 13 40
D-46469 Wesel
Tel.: 0281 / 530081
- Commission of the European Communities
Joint Research Centre
IRMM-Institute for Reference Materials and Measurements
Retieseweg
B-2440 Geel
BELGIEN
Tel.: +32-(0)14-571211

Bezugsadressen für Ausdämpfapparaturen sind u.a.:

- HYDRO-BIOS Apparatebau GmbH (Subboilingprinzip)
Am Jägersberg 5 - 7
D-24161 Kiel-Holtenau
Tel. 0431 / 36960-0
- Hans Kürner Analystechnik
Postfach 100 437
D-83004 Rosenheim
Tel. 08031 / 1800-0

Anhang 2

Ausdämpfapparatur

