

**Entwicklung und Anwendung eines  
neuartigen Analysenverfahrens zur  
Bestimmung von Quecksilber(II) mit Hilfe  
der FI-CVAAS**

**Messung von Quecksilber(II) in Bodenproben aus dem  
Projekt REGION 10 des Bayerischen Geologischen Landesamts  
mit der FI-CVAAS**

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades  
an der Fakultät für Geowissenschaften  
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

**Andreas Bohla**

München 2002

1. Berichterstatter: Prof. Dr. K. Weber-Diefenbach
2. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Hegner

Tag der mündlichen Prüfung: 11.04.2003

*Diese Dissertation ist meiner Freundin  
Sandra gewidmet*

## *Danksagung*

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1998 bis Januar 2002 am Institut für Allgemeine und Angewandte Geologie, Abteilung Geochemie und Lagerstättenkunde, der Ludwigs-Maximilians-Universität München angefertigt.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Klaus Weber-Diefenbach für die Stellung des Themas und die stetige Unterstützung der Arbeiten im Labor.

Der Hanns-Seidel-Stiftung und dem Referatsleiter der Promotionsförderung, Herrn Dr. Rudolph Pfeiffenrath danke ich für die Förderung seit Juli 1998 aus Mitteln des BMBF.

Für die Bereitstellung von Bodenproben aus dem Projekt „Region 10“ danke ich dem Präsidenten des Bayerischen Geologischen Landesamts, Herrn Prof. Dr. Hubert Schmid und Herrn Michael Aussendorff.

Herrn Dr. Thomas Rüde und Frau Elisabeth Böck danke ich für die organisatorische Unterstützung der Arbeiten im AAS-Labor der Ludwig-Maximilians-Universität München.

Meinen Eltern, die mein Studium stets mit viel Interesse verfolgten, möchte ich für die finanzielle Unterstützung meines Studiums und für die häufigen Aufmunterungen danken.

Very special thanks to John A. Dixon from Waterloo, Ontario/Canada for his support from “the other side of the world“ and for the motivation to keep everything goin’.

To Charlene, Penny, Brent and Jim (Galloway, British Columbia/Canada): Thank you for your support and for the contribution to “the human side”.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Freundin Sandra für ihr Verständnis, ihre Geduld und die zahlreichen motivierenden Gespräche.

## Zusammenfassung

Der konventionelle Einsatz von Natriumhydroxid in der instrumentellen atomabsorptionsspektrometrischen Analytik zur quantitativen Bestimmung von Quecksilber (Kalt-dampf-AAS, Cold Vapour-AAS) beschränkte sich bisher auf die Verwendung als stabilisierendes Reagenz für das hydridformende Reduktionsmittel Natriumtetrahydroborat. Eine besondere Eigenschaft von Hydroxyl-Liganden stellt die Fähigkeit zur Koordination von divalentem Quecksilber ( $\text{Hg}^{2+}$ ) dar, welche unter Ausnutzung der Synergieeffekte determinandspezifischer Selektion und pH- bzw. pCl-abhängiger Speziation in der Lage sind, die Sensitivität des Messverfahrens ungeachtet des inhibierenden Einflusses einer komplexen festphasenextraktiven Probenmatrix deutlich zu steigern.

Die vorliegende Arbeit zeigt, wie die Bedingungen eines atomspektrometrischen Standardverfahrens durch die Optimierung physikalisch-chemischer Einflussgrößen, die Entwicklung einer verbesserten Systemarchitektur im Bereich fließinjektorischer Kaltdampf-Systeme und die Kombination integrativer Bestandteile einer bewährten analytischen Routine mit einer neuen chemischen Substitutionstechnik (**Buffering and Donator Substituting Reagent, BDSR**) entscheidend verbessert werden können. Die erzielten Ergebnisse ermöglichen die Quantifizierung von  $\text{Hg}^{2+}$  aus organo – mineralischen Matrices im Ultraspu-renbereich durch die Steigerung der absoluten Empfindlichkeit der Methode von 220 pg auf 26 pg unter gleichzeitiger Reduzierung umweltbelastender Prozesselemente (toxische Lösungen) und gestatten die Erfassung geogener Quecksilberkonzentrationen ( $< 100 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) in mineralischen Festkörperproben (Böden, Gesteine).

Die Evaluation des entwickelten analytischen Verfahrens erfolgt anhand von Bodenproben aus der südlichen Planungsregion 10 (Bayern). Neben einer reinen Quantifizierung der Untersuchungsergebnisse von Quecksilber(II) in terrestrischen und semiterrestrischen Böden wird eine Analyse der Vertikalverteilung des Messelements im Tiefenprofil und in der räumliche Ausdehnung im Untersuchungsraum durchgeführt.

## Abstract

In the instrumental atomic absorption spectrometry (Cold Vapour AAS), the conventional use of sodium hydroxide for the quantitative determination of mercury was limited to its function as a stabilizing reagent for the hydride forming reductant sodium tetrahydroborate. A unique property of hydroxyl ligands is the ability to coordinate divalent mercury ( $\text{Hg}^{2+}$ ) applying a synergetic effect of analyte specific selection and pH respectively pCl dependent speciation being capable to increase the sensitivity of the analytical procedure regardless of the inhibiting influence of a complex matrix after solid phase extraction.

Aim of the work is to demonstrate the decisive conditional improvement of an analytical standard setup by optimizing the physical and chemical parameters, creating an advanced systematic architecture concerning flow injection cold vapour systems and by combining the integrated parts of a reliable analytical routine with a new chemical substituting technique (**B**uffering and **D**onator **S**ubstituting **R**eagent, **BDSR**). The obtained results allow the quantification of  $\text{Hg}^{2+}$  in mineral matrices with organic components at ultra trace levels increasing the absolute sensitivity of the method from 220 pg to 26 pg, simultaneously reducing the amount of harmful process elements (toxic solutions) and realizing the determination of the natural background concentration ( $< 100 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) of mercury in mineral solid specimens (soils, rocks).

The evaluation of the developed analytical routine ensues by means of soil samples deriving from the southern planning region 10 (Bavaria). Apart from a pure quantification of the obtained analytical results of mercury(II) in terrestrial and semi-terrestrial soils, an analysis of the vertical distribution of the analyte in the soil profile and its spatial extension in the examined area will be carried out.

# **Inhaltsverzeichnis**

## **TEIL I**

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>1</b>
1.1	Das Element Quecksilber	1
1.2	Vorkommen	2
1.3	Ökotoxologische Bedeutung	2
1.4	Physikalische und chemische Eigenschaften von Quecksilber	3
1.4.1	<i>Metallisches Quecksilber</i>	3
1.4.2	<i>Anorganische Quecksilberverbindungen</i>	4
1.4.3	<i>Organische Quecksilberverbindungen</i>	4
1.5	Quecksilber im geochemischen Kreislauf	5
1.6	Spektrometrische Methoden zur Analyse von Quecksilber in geologischen Proben	7
1.6.1	<i>Atomabsorptions-Spektrometrie (AAS)</i>	7
1.6.2	<i>Atomfluoreszenz-Spektrometrie (AFS) / Atomemissions-Spektrometrie (AES)</i>	9
1.6.3	<i>Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)</i>	9
1.6.4	<i>Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)</i>	10
1.7	Atomspektrometrische Methoden zur Bestimmung von Quecksilber	10
1.7.1	<i>Probenanreicherung, Matrixseparation und Speziation</i>	10
1.7.2	<i>Kaltdampf-Atomabsorptions-Spektrometrie (CVAAS)</i>	11
1.7.3	<i>Elektrothermische Atomabsorptions-Spektrometrie (ETAAS)</i>	22
1.7.4	<i>Kombinationsmethoden</i>	27
1.7.5	<i>Zusammenfassung</i>	32

---

<b>2</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>35</b>
<b>3</b>	<b>Methodik</b>	<b>38</b>
	<b>Theoretische Grundlagen der Atomabsorptions-Spektrometrie und der Fließinjektions-Technik (FI) für die Optimierung der Messbedingungen von Quecksilber(II) mit der Kaltdampf-Atomabsorptions-Spektrometrie (CVAAS)</b>	
<b>3.1</b>	<b>Grundlagen der Atomabsorptions-Spektrometrie</b>	<b>38</b>
<b>3.2</b>	<b>Aufbau und Messprinzip eines Atomabsorptions-Spektrometers</b>	<b>39</b>
<b>3.3</b>	<b>Chemisches Verflüchtigen</b>	<b>42</b>
	<i>3.3.1 Fließinjektions-System für die Vorreduktion von Quecksilber(II)</i>	<i>43</i>
	<i>3.3.2 Atomisierungseinrichtung der Kaltdampf-Atomabsorptions-Spektrometrie (CVAAS)</i>	<i>44</i>
<b>3.4</b>	<b>Messapparatur</b>	<b>44</b>
	<i>3.4.1 Optisches System</i>	<i>45</i>
	<i>3.4.2 Quarzglas-Absorptionsküvette</i>	<i>46</i>
	<i>3.4.3 Programmsteuerung</i>	<i>46</i>
<b>3.5</b>	<b>Reagenzien</b>	<b>46</b>
	<i>3.5.1 Stammlösungen</i>	<i>46</i>
	<i>3.5.2 Bezugslösungen</i>	<i>47</i>
	<i>3.5.3 Spülgas</i>	<i>47</i>



<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>48</b>
	<b>Optimierung relevanter Programmparameter der CV-Atomabsorptions-Spektrometrie für die Messung von Quecksilber(II) mit der Fließinjektions-Technik</b>	
<b>4.1</b>	<b>Optimierung der Messperipherie</b>	<b>48</b>
	<i>4.1.1 Optimierung des Autosampler-/FI-Systems</i>	<i>48</i>
	<i>4.1.2 Optimierung der Strahlungsquelle</i>	<i>50</i>
<b>4.2</b>	<b>Optimierungsschritte für die Messung von Proben im wässrigen Milieu</b>	<b>50</b>
	<i>4.2.1 Analyse von Quecksilber(II) nach Standardvorschrift (Perkin Elmer)</i>	<i>52</i>
	<i>4.2.2 Gasfluss- und Integrationszeitoptimierung unter Verwendung der chemischen Standardbedingungen</i>	<i>52</i>
	<i>4.2.3 Optimierung der Säurekonzentration der Trägerlösung, der Messlösung und der Reduktionsmittellösung</i>	<i>55</i>
	<i>4.2.4 Optimierung Konzentration des Reduktionsmittels</i>	<i>61</i>
<b>4.3</b>	<b>Ermittlung der thermischen Stabilität des optimierten chemischen Milieus</b>	<b>66</b>
<b>4.4</b>	<b>Möglichkeiten der Homogenisierung von Bodenproben</b>	<b>67</b>
	<i>4.4.1 Königwasseraufschluss</i>	<i>68</i>
	<i>4.4.2 Druckaufschluss mit Salpetersäure und Flußsäure</i>	<i>69</i>
	<i>4.4.3 Alkalischer Permanganataufschluss</i>	<i>69</i>
<b>4.5</b>	<b>Messung von Bodenproben nach DIN 38414 T7</b>	<b>70</b>
	<i>4.5.1 Erläuterungen</i>	<i>70</i>
	<i>4.5.2 Festphasenextraktion</i>	<i>71</i>
	<i>4.5.3 Aufschlussgeräte</i>	<i>73</i>

---

<b>4.6</b>	<b>Optimierungsschritte für die Messung von Feststoffproben</b>	<b>73</b>
4.6.1	<i>Validierung der Optimierungs-Messungen</i>	73
4.6.2	<i>Einfluss der Säurematrix</i>	74
4.6.3	<i>Komplexstabilität von Quecksilber</i>	77
<b>4.7</b>	<b>Modifikation der FI-Anordnung</b>	<b>80</b>
4.7.1	<i>Optimierung der Konzentration des BDSR-Systems für die Messung von Quecksilber(II) in salzsaurer Lösung</i>	83
4.7.2	<i>Optimierung der Konzentration des BDSR-Systems für die Messung von Quecksilber(II) in Festphasenextrakten</i>	85
<b>4.8</b>	<b>Validierung der entwickelten FI-Systemarchitektur</b>	<b>87</b>
4.8.1	<i>Kalibrierung</i>	88
4.8.2	<i>Validierung der Messung durch Analyse eines zertifizierten Bodenstandards</i>	88
4.8.3	<i>Online-Addition einer Standardlösung (Spike) zur Bestimmung der Wiederfindungsraten von Quecksilber(II) in Bodenproben</i>	89
4.8.4	<i>Statistische Methoden zur Beurteilung der analytischen Ergebnisse</i>	91
<b>5</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>94</b>
<b>6</b>	<b>Anwendung des entwickelten Analysenverfahrens zur Bestimmung von Quecksilber(II) in Bodenproben</b>	<b>103</b>
6.1	<b>Chemische Aufbereitung</b>	103
6.2	<b>Probenmessung mit der Kaltdampf-Atomabsorptions-Spektrometrie</b>	104

**TEIL II**

<b>1</b>	<b>Quantitative Bestimmung von Quecksilber(II) in Bodenproben im Rahmen des Projekts Region 10</b>	<b>105</b>
1.1	<b>Einführung</b>	105
1.2	<b>Charakterisierung der Bodenproben und Analysenergebnisse</b>	106
1.2.1	<i>Vertikalverteilung von Quecksilber(II) in den untersuchten Bodenprofilen</i>	117
1.2.2	<i>Horizontalverteilung von Quecksilber(II) im Untersuchungsgebiet</i>	120
1.2.3	<i>Diskussion und Zusammenfassung</i>	121
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>123</b>

**Abkürzungsverzeichnis**

<b>AAS</b>	<b>Atomic Absorption Spectrometry</b> <i>Atomabsorptions-Spektrometrie</i>
<b>AES</b>	<b>Atomic Emission Spectrometry</b> <i>Atomemissions-Spektrometrie</i>
<b>AFS</b>	<b>Atomic Fluorescence Spectrometry</b> <i>Atomfluoreszenz-Spektrometrie</i>
<b>BDSR</b>	<b>Buffering and Donator Substituting Reagent</b> <i>Pufferndes und Donatorensostituierendes Reagenz</i>
<b>CT</b>	<b>Cryogenic Trapping</b> <i>Kühlfalle</i>
<b>CVAAS</b>	<b>Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry</b> <i>Kaltdampf-Atomabsorptions-Spektrometrie</i>
<b>ETAAS</b>	<b>Electro Thermal Atomic Absorption Spectrometry</b> <i>Elektrothermale Atomabsorptions-Spektrometrie</i>
<b>ETV</b>	<b>Electro Thermal Vapourization</b> <i>Elektrothermale Dampferzeugung</i>
<b>FI</b>	<b>Flow Injection</b> <i>Fließinjektion</i>
<b>FIT</b>	<b>Flame In Tube</b> <i>Flammenatomisator</i>
<b>FI-VG</b>	<b>Flow Injection Vapour Generation</b> <i>Fließinjektions-Dampferzeugung</i>
<b>GC</b>	<b>Gas Chromatography</b> <i>Gaschromatographie</i>
<b>GTA</b>	<b>Graphite Tube Atomizer</b> <i>Graphitrohr-Atomisator</i>
<b>HPLC</b>	<b>High Pressure Liquid Chromatography</b> <i>Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie</i>
<b>IC</b>	<b>Ion Chromatography</b> <i>Ionen-Chromatographie</i>
<b>ICP-MS</b>	<b>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</b> <i>Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie</i>
<b>MAK</b>	<b>Maximale Arbeitsplatz Konzentration</b>
<b>MIP</b>	<b>Microwave Induced Plasma</b> <i>Mikrowelleninduziertes Plasma</i>
<b>MWD</b>	<b>Micro Wave Digestion</b> <i>Mikrowellenaufschluss</i>
<b>OES</b>	<b>Optical Emission Spectrometry</b> <i>Optische Emissions-Spektrometrie</i>
<b>QRA</b>	<b>Quarz-Rohr-Atomisator</b>
<b>RFA</b>	<b>Röntgen-Fluoreszenz-Analyse</b>
<b>SFE</b>	<b>Supercritical Fluid Extraction</b> <i>Superkritische Flüssigkeitsextraktion</i>
<b>THG</b>	<b>Thermochemical Hydride Generation</b> <i>Thermochemische Hydridherzeugung</i>
<b>UV</b>	<b>Ultra Violet</b> <i>Ultraviolett</i>
<b>VGAAS</b>	<b>Vapour Generation Atomic Absorption Spectrometry</b> <i>Dampferzeugungs-Atomabsorptions-Spektrometrie</i>

## TEIL I

### 1 Einführung

#### 1.1 Das Element Quecksilber

*„Quecksilber ist ein tödliches Gift von großer Hitze. Der Mensch, der es riecht, verliert das Gedächtnis, wenn er es einnimmt, bringt es das Blut zum Stehen“*

Dschabir ibn Hajjan (arab. Alchemist)

Elementares Quecksilber (Hg) und Cinnabarit (HgS) sind bereits vor 4500 Jahren in China und vor 4000 Jahren in präkolumbianischen Kulturen Meso- bzw. Südamerikas bekannt gewesen. In Indien ordnete man das Metall der Gottheit Schiwa zu. Im alten Ägypten wurde bereits vor 3000 Jahren Cinnabarit als rotes Farbpigment zur Bemalung von Statuen und Grabkammern verwendet. Der bei Raumtemperatur flüssige Aggregatzustand von Quecksilber wurde vor 2400 Jahren von den Griechen als „Wassersilber“ bezeichnet. Von den Römern stammt der Ausdruck „argentum vivum“ (lebendiges Silber) und Mercury (leichtfüßiger römischer Gott des Handels) für elementares Quecksilber, das sie aus Cinnabarit im spanischen Almaden gewannen. Der Begriff Quecksilber (quick als altdeutsche Bezeichnung für <schnell>) wurde von den Alchimisten des Mittelalters geprägt.

Die toxischen Eigenschaften von Quecksilber sind schon seit vielen Jahrhunderten bekannt und erscheinen beispielsweise in der frühen orientalischen und römischen Literatur (LI, 1948). Plinius der Jüngere war der erste, der auf eine Krankheit aufmerksam machte, von der Sklaven, die in Quecksilberminen arbeiteten betroffen waren (MAGOS, 1975). Im Jahre 1533 beschrieb Paracelsus die durch Quecksilber hervorgerufenen Vergiftungsercheinungen als Berufskrankheit (BIDSTRUP et al., 1951). Mit Beginn des 18. Jahrhunderts häuften sich Berichte, die Auswirkungen von Quecksilbervergiftungen von Minenarbeitern und Spiegelmachern beschrieben (EARLES, 1964). Während des 19. Jahrhunderts wurden Fälle von quecksilberinduzierten Vergiftungen aus England, Spanien und anderen Ländern aufgezeigt (VROOM & GREER, 1972).

In der Vergangenheit wurden die unterschiedlichen Formen (Spezies) von Quecksilber nicht immer berücksichtigt, obwohl diese sehr unterschiedliche Auswirkungen auf die Umwelt, die Bioverfügbarkeit, den Stoffwechsel und insbesondere auf Organismen haben.

Heutzutage ist es offensichtlich, dass metallisches Quecksilber, Quecksilberdampf, anorganische Quecksilberverbindungen (ein- und zweiwertige Oxidationsstufe), Alkyl- und Phenylquecksilber die wesentlichen Erscheinungsformen des Elements darstellen. Die Aufnahme des neuro- und embryotoxischen Methyl-Quecksilbers - welches zur Gruppe der Alkyl-Quecksilberverbindungen gehört - z.B. durch kontaminierte aquatische Organismen (Minamata-Katastrophe, Japan; TSUBAKI & IRUKAYAMA, 1977) ist besonders kritisch. Jedoch sind Vergiftungen, die durch alkylquecksilberhaltige Fungizide und Saatbehandlungsmittel hervorgerufen werden (BAKIR et al., 1973), besonders in den Ländern der dritten Welt ein häufiges Problem.

Einer der bekanntesten Fälle für Quecksilberkontamination in Deutschland stellt der ehemalige Standort eines Chloralkaliwerkes in Bitterfeld dar. Sandige und humose Böden wurden durch dampfförmige Quecksilberemissionen ( $\text{Hg}^0$ ) kontaminiert (BIESTER & SCHOLZ, 1997).

## 1.2 Vorkommen

Der Anteil am Aufbau der Erdkruste von Hg beträgt ca.  $8 \times 10^{-6}$  Gewichtsprozent (BLIEFERT, 1997). Die größte wirtschaftliche Bedeutung hat das Mineral Cinnabarit ( $\text{HgS}$ ). Die wichtigsten Vorkommen in Europa sind die Lagerstätten in den spanischen Almaden, im slowenischen Idrija und in der Türkei. Abbauwürdige Vorkommen sind außerdem in China, den GUS-Staaten und in den Vereinigten Staaten zu finden. Quecksilberminerale ohne wirtschaftliche Bedeutung sind Coloradoit, Calomel und Livingstonit.

## 1.3 Ökotoxologische Bedeutung

Quecksilber ist für biologische Organismen nicht essentiell (GREENWOOD & BURG, 1984). Vielmehr sind Hg und seine Verbindungen für ihre Giftigkeit bekannt. Chronische Quecksilbervergiftungen führen zur Schädigung des Gehirns und der Nieren, des weiteren zu Stoffwechselstörungen und Membranschäden. Organische Quecksilber-Spezies schädigen das Erbgut; eine kanzerogene Wirkung konnte allerdings bis heute nicht nachgewiesen werden. Der MAK-Wert in Deutschland für gasförmiges Quecksilbermetall wurde mit  $0,1 \text{ mg/m}^3$  und der für Stäube organischer Hg-Verbindungen mit  $0,01 \text{ mg/m}^3$  festgelegt. Bis zu ihrem Verbot 1982 wurden quecksilberhaltige Pestizide in Deutschland eingesetzt. Jährlich gelangen durch menschliche Aktivitäten (FUKUZAKI et al., 1986) zwischen 30.000 und 50.000 Tonnen des Metalls in die Umwelt. Einer der Hauptemittenten ist die

Chloralkaliindustrie. Quecksilberhaltige Schlämme gelangen über Fließgewässer in die Meere. Organische Quecksilber-Verbindungen werden von Meeresbewohnern über die Kiemen aufgenommen und akkumuliert. Auf diese Weise können so hohe Konzentrationen entstehen, dass es beim Verzehr der betreffenden Meerestiere beim Menschen zu akuten Vergiftungserscheinungen oder zu Langzeit- und Fötusschäden kommen kann. Das bekannteste Beispiel einer massenhaften Quecksilbervergiftung ist die japanische Minamata-Krankheit. Von einer dauerhaften Gehirnschädigung durch organische Quecksilberverbindungen in Folge der Minamata-Katastrophe wurden zwischen 1953 und 1969 schätzungsweise 15.000 Menschen betroffen. Bis 1975 wurde jedoch nur 115 Personen als Geschädigte von den japanischen Behörden anerkannt.

#### 1.4 Physikalische und chemische Eigenschaften von Quecksilber

Elementares Quecksilber mit der Atomnummer 80 besitzt eine Atommasse von 200,59, eine Dichte von  $13,55 \text{ g/cm}^3$ , einen Schmelzpunkt von 234,28 K und einen Siedepunkt von 629,73 K. Es existieren sechs natürliche Isotope:  $^{202}\text{Hg}$  (30%),  $^{200}\text{Hg}$  (23%),  $^{199}\text{Hg}$  (17%),  $^{201}\text{Hg}$  (13%),  $^{198}\text{Hg}$  (10%), und  $^{204}\text{Hg}$  (7%), Elementspuren von  $^{196}\text{Hg}$  und das relativ stabile Radioisotop  $^{203}\text{Hg}$ . Außerdem sind gegenwärtig 24 Radionuklide bekannt, die mit Halbwertszeiten zwischen 367 Jahren (Hg-194) und 0,17 Sekunden (Hg-177) zerfallen (POTGETER, 1998).

Verschiedene Metalle lösen sich in Quecksilber und bilden Amalgamverbindungen. Die wichtigsten Erscheinungsformen von Quecksilber, denen lebende Organismen ausgesetzt sind, lassen sich nach ihren pharmakologischen und chemischen Eigenschaften in Bezug auf Absorption, Verteilung im Organismus, Akkumulation und Toxizität in drei Gruppen unterteilen (MERIAN, 1991).

##### 1.4.1 Metallisches Quecksilber

Elementares Quecksilber liegt in Form von Quecksilberdampf in der Atmosphäre oder als metallisches Quecksilber in flüssiger Phase vor. Die zuletzt genannte Erscheinungsart ist von beträchtlicher toxikologischer Wichtigkeit, da diese über einen relativ hohen Dampfdruck verfügt und eine gewisse Wasser- (etwa  $20 \text{ } \mu\text{g/L}$ ) und Fettlöslichkeit ( $5\text{-}50 \text{ mg/L}$ ; BERLIN, 1986) aufweist. Mit der folgenden Formel kann der Dampfdruck im Bereich zwischen 0 und  $150^\circ\text{C}$  abgeschätzt werden:

$$\log p = (-321,5/T) + 8.025$$

p stellt den atmosphärischen Druck in mm Quecksilbersäule dar und T die absolute Temperatur (PATTY, 1981). Bei einer Raumtemperatur von 24°C enthält eine gesättigte Atmosphäre ungefähr 18 mg/m<sup>3</sup> metallisches Quecksilber. Von gleichwertiger Bedeutung ist die Tatsache, dass Quecksilberdampf in monoatomarem Zustand vorliegt und sich durch Inhalation primär im Alveolargewebe anreichert.

#### 1.4.2 Anorganische Quecksilberverbindungen

Quecksilber existiert in ionischem Zustand als Hg<sup>2+</sup> und Hg<sup>+</sup>. In zweiwertiger Form bildet es Komplexe mit organischen Liganden, besonders mit Sulfurhydryl-Gruppen. Im Gegensatz zu HgCl<sub>2</sub>, welches hochgradig wasserlöslich (69 g/L bei 20°C) und stark toxisch ist, stellt Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ein geringlöslicheres (2 mg·L<sup>-1</sup> bei 25°C) Salz dar, das zudem weniger toxisch ist als HgCl<sub>2</sub>. Die am wenigsten lösliche anorganische Quecksilberverbindung ist HgS (Cinnabarit), die eine Wasserlöslichkeit von nur etwa 10 ng·L<sup>-1</sup> aufweist (SCHUSTER, 1991).

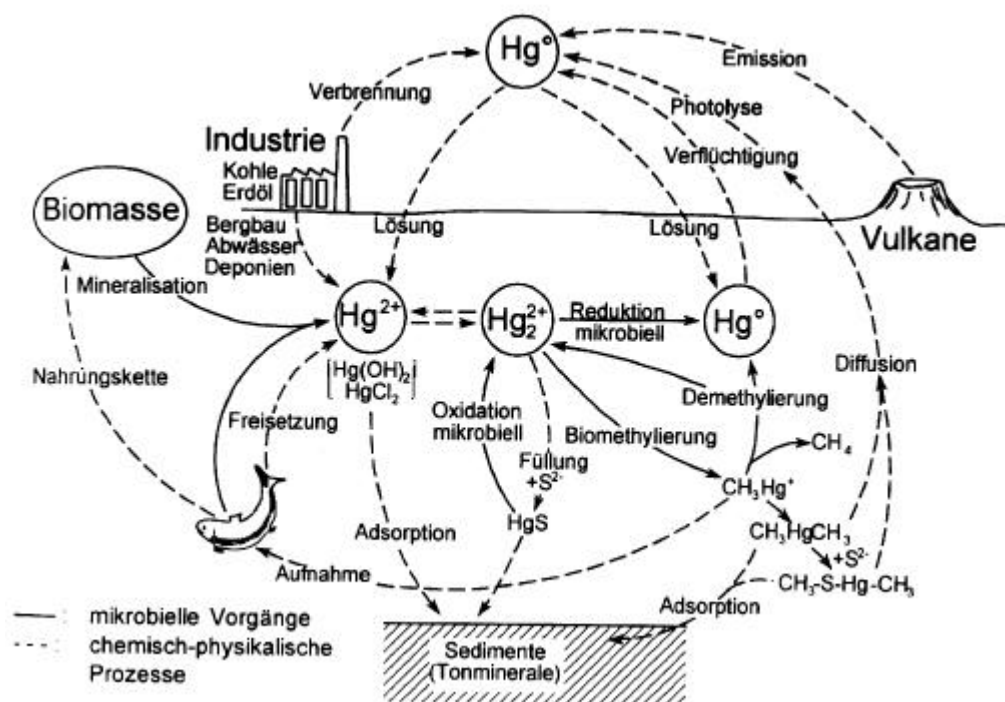
#### 1.4.3 Organische Quecksilberverbindungen

Organische Quecksilberbestandteile liegen in unterschiedlichen chemischen Strukturen vor, in denen Quecksilber eine kovalente Verbindung mit Kohlenstoff eingeht. Die wichtigsten organischen Gruppen stellen Alkyl-Quecksilberverbindungen (Methyl- u. Ethyl-Quecksilber), Aryl-Verbindungen (Phenyl-Quecksilber) und Alkoxyalkyl-Verbindungen dar. Organische Quecksilberkationen bilden Salze mit anorganischen und organischen Säuren, z.B. Chloriden und Acetaten, und reagieren intensiv mit organischen Liganden (Sulfurhydryl-Gruppen). Organische Quecksilberverbindungen diffundieren leicht durch biologische Membrane, da die Salze (z.B. H<sub>3</sub>CHgCl) und Dialkyl-Quecksilber fettlöslich sind. Der Hauptunterschied zwischen den zahlreichen organischen Quecksilberkationen ist die hohe Variation der Stabilität der Kohlenstoff-Quecksilber-Verbindung. Beispielsweise sind Alkyl-Quecksilberverbindungen wesentlich resistenter gegenüber Biodegradation als Aryl- bzw. Alkoxy-Quecksilberverbindungen (CLARKSON et al., 1988).



## 1.5 Quecksilber im geochemischen Kreislauf

Industrielle Abfälle und Emissionen wirken störend auf den geochemischen Kreislauf von Quecksilber. Das Element und seine Verbindungen werden über die Nahrungskette aufgenommen. Die größte Anreicherung zeigt sich bereits am Anfang der Nahrungskette durch Phyto-, Zooplankton und aquatische Vertebraten. Quecksilbermethylchlorid kann z.B. in Fischen bis auf den Faktor 27000 angereichert werden (BLIEFERT, 1997).



**Abb. 1:** Geochemischer Kreislauf des Elements Quecksilber (aus: Bliefert, 1997). Weitere Erläuterungen siehe Text.

Quecksilber liegt in drei verschiedenen Oxidationszuständen vor (vgl. Kapitel 1.2):  $\text{Hg}^0$  (elementares Quecksilber) und die beiden ionischen Formen  $\text{Hg}^+$  bzw.  $\text{Hg}^{2+}$ . Dissoziiertes Quecksilber  $\text{Hg}^{2+}$  besitzt toxische Wirkung, elementares Quecksilber ist, mit Ausnahme von Quecksilberdämpfen, nicht toxisch. Die Toxizität von lipophilem Methyl-Hg übersteigt die von Quecksilber in ein- oder zweiwertigem Zustand um den Faktor 100. Cinnabarit ist als Fällungsprodukt nahezu unlöslich, es kann aber im oxidierenden Milieu durch Bakterien (*Thiobacillus*-Arten) in das zweiwertige Quecksilberion  $\text{Hg}^{2+}$  überführt werden (siehe Abb. 1).

Weltweit werden jährlich ca.  $10^4$  t Hg-Verbindungen produziert, davon gelangen 50 - 80% in die Umwelt. Ein Teil wird umgesetzt und rezirkuliert. Die Rückführung von Quecksilber wird besonders durch mikrobielle Reduktion sowie Methylierung und Demethylierung

angeregt. Enzymatische Reaktionen (vgl. Kap. 1.7.3, S. 26) wurden insbesondere bei gramnegativen (sich rot färbenden) Bakterien (*P. aeruginosa*, *P. fluorescens* und *E. coli*) festgestellt. Die in diesen Bakterien wirkenden Reductase-Systeme (WILLIAMS und WALSH, 1986) überführen Ionenverbindungen des Quecksilbers (Salze) bzw. Ionen in elementares Quecksilber:



NADPH ist der Grundbaustein zur Synthese mikrobieller Zellsubstanz, der beim Abbau organischer Substanzen im Boden erzeugt wird. Die Gesamtheit dieser Stoffwechselprozesse wird als Katabolismus bezeichnet. Organische Quecksilberverbindungen können über  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen in elementares  $\text{Hg}^{\circ}$  überführt werden.

Methylierungen von Quecksilber sind sowohl photochemisch (abiotisch) als auch durch mikrobiellen Einfluß möglich. Verbindungen wie Methylquecksilber werden bevorzugt im anaeroben Milieu (wie es z.B. in älteren Mülldeponien herrscht) gebildet. Die Stimulierung dieser Reaktionen erfolgt durch methanogene Bakterien und Desulfuzierer (*Desulfovibrio desulfuricans*). Die enzymatische Steuerung dieser Systeme erfolgt durch katalytisch wirkende Vitamin B<sub>12</sub> (Methyl-Cobolamin)-haltige Systeme (ROBINSON & TUOVINEN, 1984). Nach Untersuchungen von CHIPI und BARTHA (1993) an *Desulfovibrio desulfuricans* entstammt die Methylgruppe aus dem C-3 Atom von Pyruvat und wird über Serin transferiert. Der Prozess der Methylierung kann als Detoxifikation bezeichnet werden, da das (aus anorganischen Verbindungen stammende Hg) höher toxische Methylquecksilber leichter flüchtig ist.

Die Demethylierungsreaktion verläuft im Vergleich zur Methylierung von Quecksilber etwa 6000mal langsamer ab. Daraus ergibt sich eine relative Anreicherung dieser Alkyl-Verbindung und dementsprechend eine Weiterleitung in der Nahrungskette. Auch bei Hefen wie *Saccharomyces cerevisiae* und *Candida albicans* wurde die Bildung von Methylquecksilber und elementarem Quecksilber aus zweiwertigem ionarem Hg nachgewiesen (YANNAI et al., 1991).

Demethylierungen von Methylquecksilberverbindungen sind ebenfalls bei Anaerobiern (methanogene Bakterien, Desulfuzierer, Clostridien) sowie aeroben Boden- und Sedimentbakterien nachgewiesen worden. Das Enzymsystem Organomercurilyase spaltet die Quecksilber-Kohlenstoffverbindung. Nach Ergebnissen von OREMLAND et al. (1991)

wird auch bei der anaeroben Demethylierung von Methylquecksilber hauptsächlich  $\text{CO}_2$  gebildet, welches auf einen oxidativen Mechanismus schließen lässt.

## 1.6 Spektrometrische Methoden zur Analyse von Quecksilber in geologischen Proben

Mit zunehmendem Wissen über die Toxizität von Quecksilber stieg die Anzahl der Verfahren zur quantitativen Bestimmung (MAGOS, 1971; SCHALLER, 1972; GREENWOOD et al., 1977; WIGFIELD & PERKING, 1982; ANGERER & SCHALLER, 1988) des Elements im Mikro- bzw. Nanogrammbereich in Bodenproben. Der Konzentrationsbereich unbelasteter Böden ( $20\text{-}150 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , SCHUSTER, 1991) erfordert eine erhöhte Sensitivität der eingesetzten Messverfahren. Die ersten Analysentechniken waren spektralphotometrischer, fluorimetrischer und potentiometrischer Natur (GÖTZ, 1977), welche nicht in der Lage waren, in den geforderten Konzentrationsbereich ( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) vorzudringen. Heutzutage werden jedoch physikalische Methoden eingesetzt, welche die Elementgehalte mit besserer Nachweisgrenze, größerer Richtigkeit und Präzision der Ergebnisse und geringerem Zeitaufwand ermitteln. Ausgangspunkt aller opto-spektrometrischer Methoden ist die Genese von bereits bei Raumtemperatur dampfförmig vorliegendem Quecksilber ( $\text{Hg}^0$ ) aus fluiden oder festen Matrices.

### 1.6.1 Atomabsorptions-Spektrometrie (AAS)

Seit der Einführung der AAS-Analytik durch Alan Walsh vor 50 Jahren nimmt die Messung der spezifischen Absorption bzw. Schwächung optischer Strahlung durch thermisch angeregte Atome im Grundzustand eine wichtige Position innerhalb der instrumentellen Quantifizierung von Quecksilber ein. Unter einer Vielzahl von Publikationen über atomabsorptionsspektrometrische Messverfahren ( $2\times 10^4$ , TSALEV, 2000) sind für Quecksilber insbesondere Methoden der Dampferzeugung (Vapour Generation AAS, VGAAS) und der elektrothermischen Messung (Electro Thermal AAS, ETAAS) unter Verwendung eines Graphitrohratomisators (Graphite Tube Atomisator, GTA) zu nennen.

Der Einsatz moderner Fließsysteme zur Freisetzung des Determinanden ( $\text{Hg}^0$ ) aus wässrigen Medien (Flow Injection Vapour Generation, FI-VG) durch „in situ-Reduktion“ und bzw. oder Oxidation“ von Quecksilber und der anschließenden Abtrennung (stripping) von fluiden Matrixkomponenten erlaubt eine präzise Quantifizierung unterschiedlicher Hg-

Verbindungen aus flüssigkeitsextrahierten Bodenproben. Die schnelle Reaktionskinetik beteiligter Lösungen, ein hoher Automatisierungsgrad und der modulare Aufbau kommerzieller FI-Methoden in Zusammenhang mit der Atomisierung in einer Quarzzelle (**Quarz-Rohr-Atomisator**, QRA) oder Flammenatomisator (**Flame In Tube**, FIT) liefern die Voraussetzungen Quecksilber im Ultraspurenbereich ( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) zu detektieren (GERDES & SENGUTTA, 1998; TSALEV, 1999; CAVE et al., 2001).

Neben einer manuellen nasschemischen Vorbehandlung der Proben vor der Messung für den Aufschluss organischer Hg-Bestandteile (Hydrierung, Ethylierung, Buthylierung; DE DIEGO et al., 1998) wird durch die Integration der Mikrowellen-Technik (**Micro Wave Digestion**, MWD) und photooxidativer Prozesse (**Ultra Violet**, UV) im extraktiven Teil der Fließinjektion eine thermolytische Destabilisierung organometallischer Liganden realisiert, die neben einer kryogenen Erfassung (**Cryogenic Trapping**, CT) Speziations- und Gesamtanalysen von Hg ermöglicht. Die thermochemische Hydrierung (**Thermochemical Hydride Generation**, THG) und QRA- bzw. FIT-pyrolytische Verfahren sind weitere Möglichkeiten für die Extraktion aus organischen Bodenbestandteilen.

Hinsichtlich der Anreicherung und Abscheidung des Analyten ( $\text{Hg}^0$ ) überschneiden sich VG- und ET-absorptionsspektrometrische Methoden durch Verwendung der Amalgam-Technik als integrativer Bestandteil des FI-Systems neben einer reinen „in situ-Konzentration“ im Graphitrohr und dem Prinzip der elektrothermischen Freisetzung des Determinanden in der Vorkonzentrationsphase (FI) und im Graphitrohratomisator (**Graphite Tube Atomisator**, GTA). Eine weitere Möglichkeit ist die Pyrolyse von Bodenfeststoffproben und deren quantitative Erfassung des erzeugten Sublimats im QRA oder GTA.

Die Kombination aus chromatographischer Differenzierung (**Gas Chromatography**, GC; **High Pressure Liquid Chromatography**, HPLC) und Dampferzeugung (VGAAS) der Abscheidungsprodukte in Quarz- (QRA) oder Flammen- (FIT) Atomisatoren (CAPPON & SMITH, 1977; BATLEY, 1989; HARRISON et al., 1989; TSALEV, 1999) ermöglicht die Speziierung von Hg aus pedologischen Proben und den quantitativen Nachweis im pg-Bereich. Die Anreicherung und Extraktion des Determinanden erfolgt aus wässrigen Lösungen durch Ethylierung, Hydrierung und kryogene Vorkonzentration (GC-VGAAS) bzw. chromatographische Säulen (**Ion Chromatography**, IC), durch mikrowellengestützten Auf-

schluss (MWD), Photooxidation (UV) oder thermolytische (THG) Verfahren (HPLC-VGAAS).

### 1.6.2 Atomfluoreszenz-Spektrometrie (AFS) / Atomemissions-Spektrometrie (AES)

Das Prinzip der spontanen Reemissionen (Fluoreszenzstrahlung) angeregter Quecksilberatome und deren Quantifizierung im AFS-Detektor wird bodenanalytisch im Zusammenhang mit gaschromatographischen (GC) und mikrowellenassistierten (MWD) Anreicherungs- und Separationsmethoden zur Hg-Speziesanalyse verwendet. Die geringere Bandbreite an messbaren Elementen und die Abhängigkeit von aufwendigen Anreicherungstechniken (u.a. Supercritical Fluid Extraction, SFE) verhindern trotz ausgezeichneter Nachweisgrenzen (unterhalb 0,1 pg; POTGETER, 1998) und Anbindungsmöglichkeit an Dampferzeugungssysteme (CV-AFS) einen verbreiteten Einsatz (CAVE et al., 2001).

Die spektrometrische Messung der Atomemission (AES) von Quecksilberatomen erfordert aufgrund der unzureichenden energetischen Aktivierung durch eine Flamme Energiequellen mit einem höheren thermischen Potential. Hierbei erfolgt die Verbindung von plasmatischer Anregungs- (ICP-MS) bzw. Abscheidungstechnik (Mikrowelleninduziertes Plasma, MIP) mit atomemissiven Methoden (AES u. Optische Emissions Spektrometrie, OES) und den unter 1.6.1 (S. 7) dargestellten Methoden der Fließinjektion.

### 1.6.3 Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)

Die Ionisierung von Analytatomen durch Zerstäuben in einem Hochtemperaturplasma erscheint häufig als Detektor in kombiniert-analytischen Verfahren (TSALEV, 1999) in Zusammenhang mit chromatographischer Anreicherung (HPLC-ICP-MS), Dampferzeugung (CV-ICP-MS) und der elektrothermischen Freisetzung des Determinanden durch Verdampfen (Electro Thermal Vapourization, ETV) aus Feststoffproben (ETV-ICP-MS). Die Möglichkeit plasmaassistierter Speziation organometallischer Hg-Verbindungen (Ethyl-, Methyl- u. Phenyl-Hg) erlaubt auch deren Integration in andere spektrometrische Verfahren (z.B. ICP-AES). Die Erfassung von Isotopenverhältnissen (Isotope Dilution, ID) ist besonders bei geringen Quecksilberkonzentrationen und durch Säureaufschlüsse halogenierte Matrices ein leistungsstarkes analytisches System (ID-ICP-MS) mit Nachweisgrenzen im Nanogrammbereich (CHRISTOPHER et al., 2001).

#### 1.6.4 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Erfassung von Hg-Gehalten durch elementspezifische Fluoreszenzstrahlung ermöglicht die Verwendung von Feststoffproben und reduziert den präparativen Aufwand vor der eigentlichen Messung. Besonders die Verwendung wellenlängendispersiver Systeme (WDXRF) neben energiedispersiven Verfahren kann den Determinanden nur im Spurenbereich ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) nachweisen und ist für die quantitative Bestimmung geogener Quecksilbergehalte in Böden ( $< 100 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) nicht geeignet. Eine Erweiterung stellt die TRRFA (Total-reflexion-Röntgenfluoreszenzanalyse) dar, wobei eine spezielle Art der Probenvorbereitung durch Amalgamierung (BENNUN et al., 1999) erfolgen muss.

### 1.7 Atomspektrometrische Methoden zur Bestimmung von Quecksilber

#### 1.7.1 Probenanreicherung, Matrixseparation und Speziation

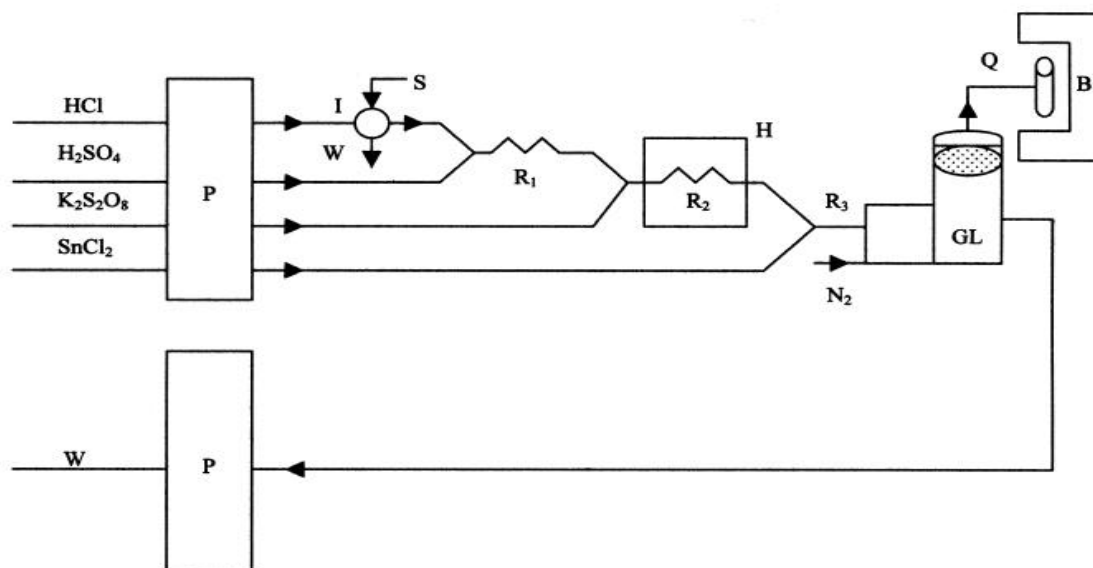
Im Laufe der letzten Jahre beschäftigten sich eine Vielzahl von Abhandlungen mit den Möglichkeiten der Elementanalyse in gasförmigen, fluiden und festen Medien durch atomabsorptionsspektrometrische Methoden (MATUSIEWICZ & STURGEON, 1996; WELZ, 1997; TSALEV, 1999; WELZ, 1999; TSALEV, 2000; CAVE et al., 2001; L'VOV, 2001). Neben der Diskussion der Technik für einen quantitativen Nachweis von elementaren Quecksilberatomen im Grundzustand durch optische Strahlung oder alternative Strahlungsquellen (CLEVINGER et al., 1997; WELZ, 1999) in verschiedenen Atomisierungseinrichtungen (Graphitrohr bzw. Quarzrohratomisator) standen insbesondere die Möglichkeiten der Erfassung und Konzentration von Quecksilber (Hg) aus homogenisierten Lösungen und deren Abtrennung aus dem den Analyten umgebenden Medium (Matrixseparation) im Blickpunkt der Forschung. Ziel der Bemühungen war und ist, Quecksilber noch in geringsten Gehalten zu bestimmen (WELZ, 1997). Ausgehend von der konventionellen chemischen Anreicherung und Abscheidung von Quecksilber aus der Lösungsphase über kontinuierliche Fließsysteme nutzen die in diesem Kapitel beschriebenen Verfahren physikalisch-chemische (HAFEZ et al., 2001) und biologisch-biosensorische Methoden (FAKHARI et al., 1997), welche eine Erweiterung der Selektivität hinsichtlich der erfassbaren Quecksilber-Spezies bieten (organometallische Quecksilberverbindungen). Vereinzelt erfolgt die Verwendung einer Kombination neuentwickelter Techniken (z.B. biosensorisch-elektrolytische Analytabcheidung) oder die Verbesserung etablierter Methoden (z.B. Amalgamierung, Hydridtechnik). Besonders die Verwendung gaschromatographischer

Verfahren (BOWLES & APTE, 1998) substituiert zunehmend die Aufgabe konventioneller Anreicherungs- bzw. Separationssysteme und dient gleichzeitig der analytischen Differenzierung in anorganische und organische Quecksilberverbindungen. Der Synergieeffekt einer Kombination aus gaschromatographischer Präkonzentration und spektrometrischer Atomabsorption (EMTEBORG et al., 1996) bietet die Grundlage für eine weitere Verbesserung der instrumentellen Nachweisgrenzen für die Messung von verschiedenen Quecksilber-Spezies im Ultraspurenbereich ( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

Nachfolgend werden die wichtigsten Verfahren der Atomabsorptions-Spektrometrie (AAS), der Kaltdampftechnik (Cold Vapour AAS, CVAAS Kap. 1.7.2), Methoden der elektrothermischen Atomisierung (Electro Thermal AAS, ETAAS, Kap. 1.7.3) und Möglichkeiten der kombinierten instrumentellen Analytik zur Erfassung unterschiedlicher Quecksilberverbindungen (Kap. 1.7.4) hinsichtlich der Analytanreicherung bzw. -abtrennung aus der Probenmatrix diskutiert.

### 1.7.2 Kaltdampf-Atomabsorptions-Spektrometrie (CVAAS)

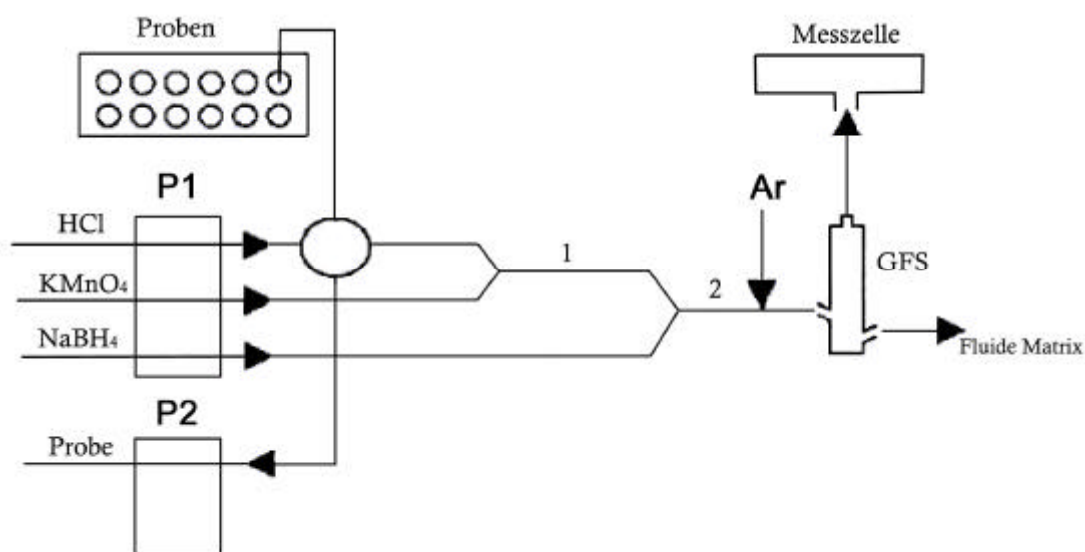
Die Bestimmung von Gesamtquecksilber mit der Fließinjektions-Technik kann durch „in situ-Oxidation“ mit Kaliumperoxodisulfat ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) erfolgen (RIO-SEGADE & BENDICHO, 1999). Als Trägermedium für die quecksilberhaltige Probe (S) dient salzsaure wässrige Lösung (siehe Abb. 2).



**Abb. 2:** Schematische Darstellung eines Fließinjektions-System für die Bestimmung von Gesamt-Hg. W: Überschüssige Lösung. Abbildung aus: RIO-SEGADE & BENDICHO, 1999. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Die im Reaktionsraum  $R_1$  durch ein Injektionsventil (I) gemischte salz- und schwefelsaure Trägerphasen-Proben-Lösung wird in einen vorgeheizten (H) Reaktionsblock ( $R_2$ ) überführt und unter Zusatz von  $K_2S_2O_8$  homogenisiert. Hierbei werden Quecksilberatome aus organischen Verbindungen freigesetzt und in  $Hg(II)$  Atome überführt, welche anschließend mit Zinn(II)chlorid ( $SnCl_2$ ) zu elementarem  $Hg^0$  reagieren ( $R_3$ ). Dieses wird anschließend gravimetrisch von der Flüssigkeitsphase abgetrennt (GL) und in das elektrisch beheizte Quarzrohr (Q) eines Spektrometers (B) überführt. Unterbleibt der Oxidationsschritt, so wird lediglich  $Hg(II)$  erfasst. Die unteren Nachweisgrenzen des an Wässern und Urinproben verifizierten Verfahrens betragen  $0,47 \mu g \cdot L^{-1}$  für  $Hg(II)$  und  $0,45 \mu g \cdot L^{-1}$  für Gesamtquecksilber.

GUO et al. (1996) verwenden zur Bestimmung von Gesamtquecksilber in Speichelproben einen ähnlichen Aufbau eines Fließinjektions-Systems (siehe Abb. 3). Als Oxidationsmittel zur Freisetzung von  $Hg(II)$  aus organischen Verbindungen dient Kaliumpermanganat ( $KMnO_4$ ), das der über eine Peristaltikpumpe (P1) transportierten salzsauerer (HCl) Probe in einer Reaktionsstrecke (1) zugesetzt wird. Natriumtetrahydroborat ( $NaBH_4$ ) reduziert im nachgeordneten Fließweg (2) divalentes Quecksilber in die Elementarform ( $Hg^0$ ) und wird mittels eines inerten Gasstroms (Argon, Ar) nach Abtrennung von der fluiden Matrix im Gas-Flüssigkeits-Separator (GFS) in die elektrisch beheizte Messzelle des Spektrometers überführt.

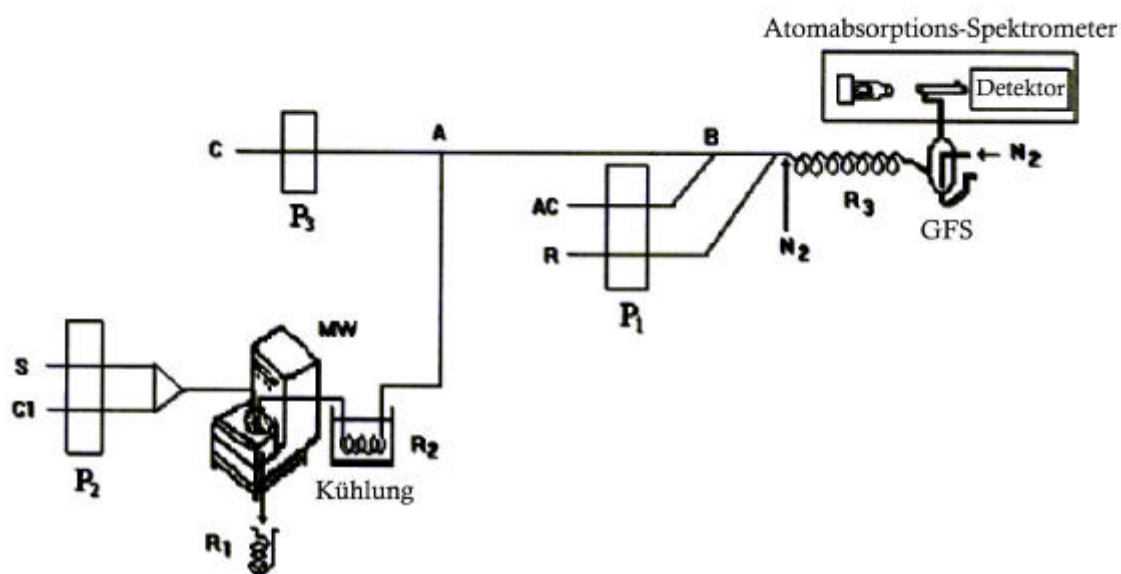


**Abb. 3:** Fließinjektions-System für die Bestimmung von Gesamt-Hg. Der Transport der Probenlösung erfolgt über eine peristaltische Pumpe (P2). Abbildung aus: GUO et al., 1996. Weitere Erläuterungen siehe Text.



Eine potentielle Interferenzquelle stellt Kaliumpermanganat (CHAPMAN & DALE, 1982) dar. Unterbleibt bei der sequentiellen Injektion des Oxidanden die Zufuhr des Salzsäure-Trägerphasenstroms und des Reduktionsmittels, vermindert die Bildung von Mn(IV) (Braunstein,  $\text{MnO}_2$ ) die Analytfreisetzung im Phasenseparator (GFS). Hierbei ist es notwendig, die Trägerlösung mit dem Reduktanden so zu koordinieren, dass der Zusatz von  $\text{KMnO}_4$  erst bei vollständiger Durchmischung des Fließsystems erfolgt. Die Nachweisgrenze des Verfahrens beträgt  $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Die Verwendung von Mikrowellenstrahlung in Kombination mit konventioneller Fließinjektion (GALLIGNANI et al., 1998) dient der unterstützenden Oxidation von organometallischem Quecksilber. Die sequentielle Probenvorbehandlung zur direkten Bestimmung von Hg aus anorganischen Verbindungen und Gesamtquecksilber erfolgt jeweils in einem dreistufigen Prozess (siehe Abb. 4). In der ersten Sequenz wird durch Aktivierung zweier peristaltischer Pumpen ( $P_1$ ,  $P_3$ ) destilliertes Wasser (C) und die salzsaure Reduktionsmit-

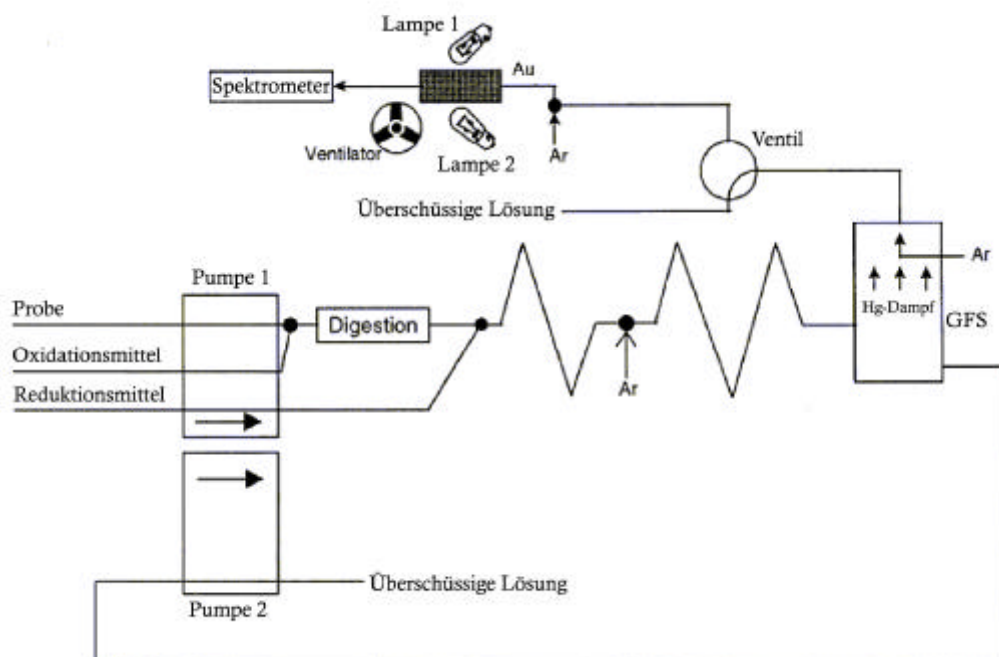


**Abb. 4:** Fließinjektions-System für die Bestimmung von Gesamt-Hg und Hg aus anorganischen Verbindungen. Abbildung modifiziert nach: GALLIGNANI et al., 1998. Weitere Erläuterungen siehe Text.

tellösung (Zinn(II)chlorid (R) in HCl (AC)) in das Fließsystem zur Reaktionsstrecke AB zur Etablierung eines stabilen chemischen Milieus injiziert. Während der zweiten Sequenz erfolgt der Zusatz des Oxidationsmittels ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  in salzsaure Lösung (C1)) und der wässrigen Probe (S) über eine weitere Peristaltikpumpe ( $P_2$ ) bei gleichzeitiger Deaktivierung von  $P_3$ . Während des Transports durch den Oxidationsraum ( $R_1$ ) wird Mikrowellenstrahlung (MW) induziert, Quecksilber thermochemisch aus organischen Verbindungen freige-

setzt und in die divalente Form überführt. Die Reaktionsstrecke  $R_2$  dient zur Kühlung der durch die Strahlungsenergie aufgeheizten Lösung, welche durch  $P_2$  bis zu AB weitergeleitet wird. Mit Beginn der dritten Sequenz wird die Mikrowellenstrahlung und die peristaltische Pumpe  $P_2$  deaktiviert und der in AB vorgemischte und im Reduktionsraum ( $R_3$ ) zu  $Hg^0$  reduzierte Analyt über  $P_3$  in den zur Abtrennung des elementaren Quecksilbers von der fluiden Phase notwendigen Separator (GFS) weitergeleitet. Stickstoff dient als Transportmedium für  $Hg^0$  in einen Quarzrohratomisator zur quantitativen Bestimmung von Quecksilber aus anorganischen Verbindungen (Sequenzschritte 1 und 3) und Gesamt-Hg. Die Nachweisgrenzen für Quecksilber aus anorganischen und organischen Verbindungen liegen bei  $0,1 \mu g \cdot L^{-1}$ .

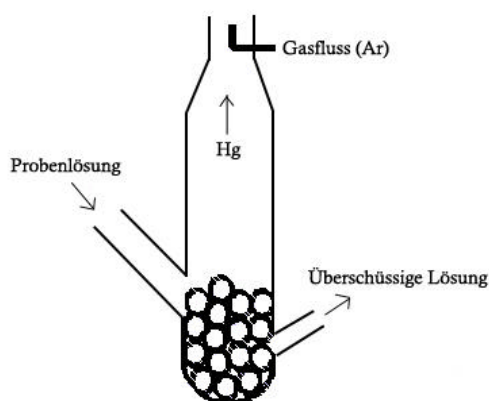
UBILLUS et al. (2000) verwenden für die Analyse von Quecksilbergehalten aus organischen und anorganischen Verbindungen in Fischen ein sequentiell-reduktives Verfahren nach der spektrophotometrischen Methode (ODA & INGLE, 1981). Zinn(II)chlorid und Natriumtetrahydroborat ( $NaBH_4$ ) setzen elementares  $Hg^0$  in einem einzigen Reaktionsgefäß, das zwischen einen Luftstrom und ein Spektrometer geschaltet ist, aus anorganischen und organometallischen Verbindungen frei. Als Oxidand wird Natriumthiosulfat ( $Na_2S_2O_3$ ) der zu messenden Lösung (Probe in Kaliumhydroxid-Lösung) zugesetzt, die zuvor in ei-



**Abb. 5:** Anordnung eines Fließinjektions-Systems für die Bestimmung von Gesamt-Hg. Abbildung modifiziert nach: UBILLUS et al., 2000. Weitere Erläuterungen siehe Text.

nem siedenden Wasserbad homogenisiert wurde. Durch Addition von Natriumchlorid (NaCl) wird gezielt divalentes Hg(II) komplexiert und anschließend mit Zinn(II)chlorid in die elementare Phase unter Ausnutzung der selektiven Reduktion von Hg(II) aus anorganischen Quecksilberverbindungen (WELZ, 1997) in elementares Hg überführt, welches atomabsorptionsspektrometrisch gemessen wird. Die anschließende Zugabe von NaBH<sub>4</sub> reduziert das Analytelement aus den bereits oxidierten organischen Verbindungen in dampfförmiges Quecksilber (Hg<sup>0</sup>), das über einen Luftstrom in das Spektrometer überführt wird. Die Nachweisgrenzen dieser Methode liegen bei 125 ng·g<sup>-1</sup> für anorganisches und 183 ng·g<sup>-1</sup> für organisches (Methyl-Hg) Quecksilber.

Eine besondere, in der chemischen Analytik und Industrie zur Anreicherung benutzte Eigenschaft von Quecksilber ist die Bildung von flüssigen oder festen Legierungen (MORTIMER, 1987) unter Auflösung eines Metalls (z.B. Au, Pt). Die als Amalgame bezeichneten Legierungen (vom arab. al-malgam: erweichende Salbe) werden zusammen mit der Fließinjektions-Technik (WURL et al., 2000) für die Analyt-Anreicherung und Matrix-Abtrennung zur Bestimmung von Gesamtquecksilber in Meerwasserproben verwendet. Die Oxidation von organischen Verbindungen erfolgt mit einer salzsauerer Bromid-Bromat-Lösung. Die Reduktionslösung zur Bildung von Hg<sup>0</sup> besteht aus einer Kombination von Zinn(II)chlorid, Hydroxylamin-Hydrochlorid (OHNH<sub>3</sub>Cl) und Natriumchlorid (NaCl) in schwefelsauerer Lösung. Über eine gemeinsame peristaltische Pumpe (Pumpe 1) werden die Probe, das Oxidationsmittel und die Reduktionslösung in das Fließsystem injiziert (siehe Abb. 5). Überschüssige Lösung aus dem Gas-Flüssigkeits-Separator wird über eine weitere peristaltische Pumpe (Pumpe 2) aus dem Fließkreislauf entfernt. Auf die Mischung des Oxidationsmittels und der Probe folgt die Freisetzung des Analyten aus quecksilberorganischen Verbindungen (Digestion) und anschließend unter Zufuhr des Reduktionsmittelkomplexes die Umwandlungen in die Dampfphase (Hg<sup>0</sup>). Als Transportmedium dient ein Argon-Gasstrom, der das Quecksilber über einen

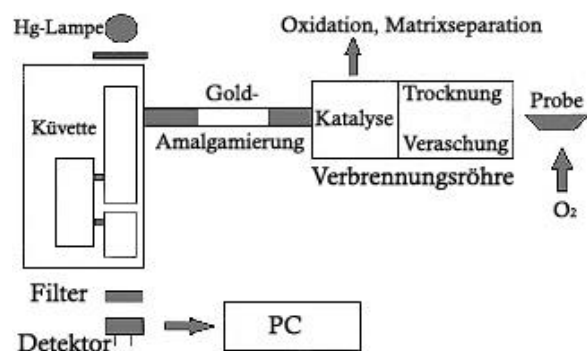


**Abb. 6:** Veränderter Gas-Flüssigkeits-Separator. Abbildung modifiziert nach: WURL et al., 2000. Weitere Erläuterungen siehe Text.

modifizierten Gas-Flüssigkeits-Separator (GFS, siehe Abb. 6) zur Abtrennung der Matrix auf der Amalgamierungseinheit (Au) abscheidet. Die Basis des GFS ist mit Polymethylpenthen-Kugeln gefüllt, um dem einströmendem Gas-/Flüssigkeits-Gemisch eine vergrößerte Oberfläche für eine Abtrennung des gasförmigen Analytelements (stripping) bei gleichzeitiger Reduzierung des Totvolumens (WELZ, 1999) zu bieten. Die Freisetzung amalgamierten Quecksilbers erfolgt unter dem Einwirken thermischer Strahlung (Infrarot, Lampe 1, Lampe 2). Anschließend wird die Messung im Spektrometer durchgeführt. Die Nachweisgrenze des dargestellten Verfahrens beträgt  $0,5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Die Extraktion von Gesamtquecksilber aus der Matrix von Feststoffen kann ohne eine chemische Vorbehandlung direkt durch Pyrolyse erfolgen (COSTLEY et al. 2000). Hierbei wird die Probe in eine Quarzglas-Verbrennungsröhre eingesetzt (siehe Abb. 7). Die erste Sequenz des Verfahrens stellt ein Trocknungsschritt dar, der Restfeuchtigkeit aus der Probenmatrix entfernt. Die thermische Freisetzung des Determinanden (Sequenz 2) wird durch Pyrolyse in einer oxidativen Atmosphäre unter Anwesenheit katalysierender Verbindungen (Cobaltoxalat sowie eine Mischung aus Magnesiumoxid, Cobalt- u. Calciumacetat) durchgeführt. Der erzeugte Hg-Dampf gelangt zur Abscheidung in eine Amalgamierungseinheit (Gold), welche der Anreicherung von Hg vor dem eigentlichen

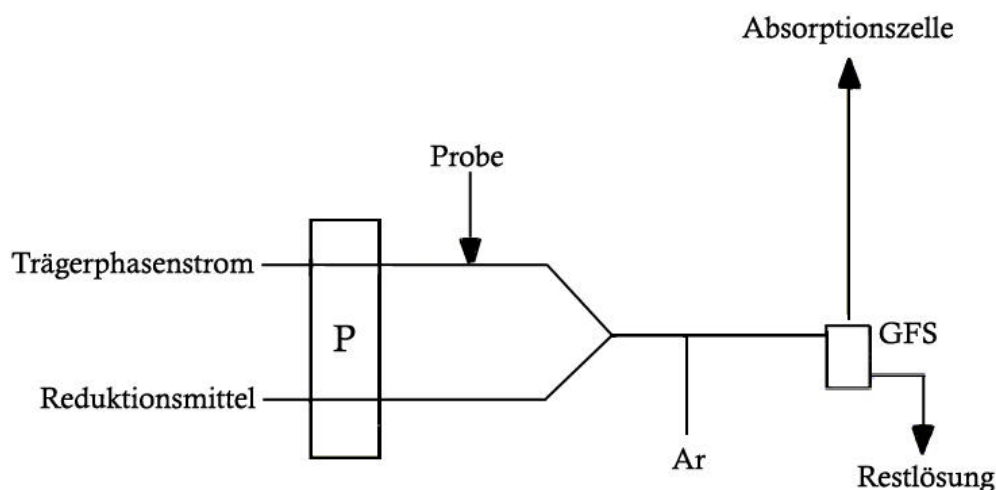
Messschritt dient. Die in der dritten Sequenz durchgeführte Aufheizung der Amalgamierungseinheit führt zur Dekomposition der Goldamalgamverbindung und entlässt den Analyten als Hg-Dampf in eine vorgeheizte Küvette. Die Nachweisgrenze des an biologischen Proben (u.a. Pflanzengewebe) und Sedimenten evaluierten Verfahrens beträgt  $0,12 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ .



**Abb. 7:** Systemanordnung für die Bestimmung von Gesamt-Hg aus Feststoffproben. Abbildung modifiziert nach: COSTLEY et al., 2000. Weitere Erläuterungen siehe Text.

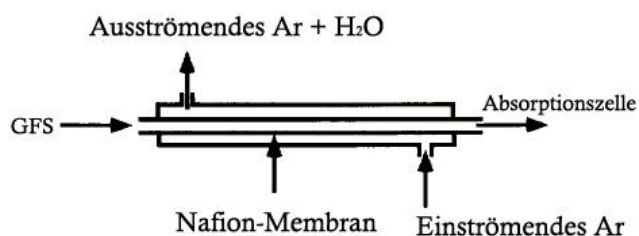
Eine kritische Phase des Extraktionsprozesses in der Fließinjektions-Technik stellt die Abtrennung des dampfförmigen Analyten vom fluiden Trägerphasen-/Matrixstrom dar. Feuchtigkeitseintrag (carry over) in der Verschlauchung zwischen Absorptionszelle und

Gas-Flüssigkeits-Separator kann durch verschleppte Flüssigkeitstropfen aus dem Phasentrenner eine effektive Durchströmung verhindern und die Signalintensität und damit den quantitativen Nachweis inhibieren.



**Abb. 8:** Fließinjektions-System für die Messung von Hg (II). Abbildung modifiziert nach: SUNDIN et al., 1995. Weitere Erläuterungen siehe Text.

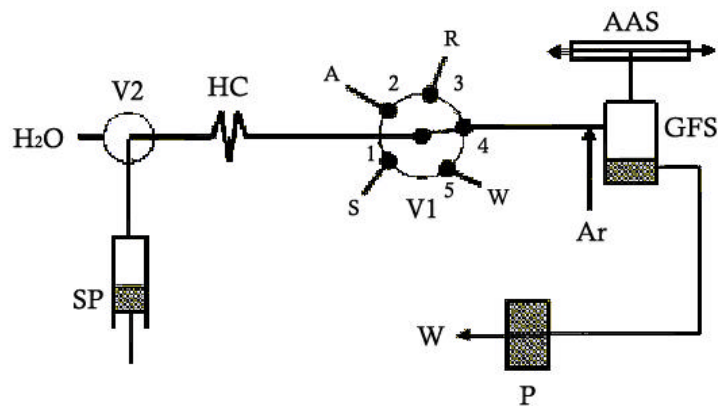
Der Einsatz von sulfonsäuregruppenhaltigen Polymeren (Nafion) in Verbindung mit der konventionellen Fließinjektions-Technik (SUNDIN et al., 1995) nutzt die hygroskopischen Eigenschaften dieses Materials zur Vermeidung des Übertrags von Feuchtigkeit in der Verbindungsleitung zwischen Gas-Flüssigkeits-Separator und Atomisierungszelle (Quarzrohratomisator). Zur Messung von Hg(II) wird ein standardisiertes Fließinjektions-System verwendet (siehe Abb. 8). Die über eine peristaltische Pumpe (P) geförderte fluide salzsäurere Trägerphase (carrier) wird mit der zu messenden Probe (in salzsauerer Lösung) vermischt und anschließend durch Zinn(II)chlorid (Reduktionsmittel) in elementares  $\text{Hg}^0$  überführt. Ein inerter Argon-Gasstrom (Ar) nimmt das dampfförmige Analytelelement auf und leitet es nach Abscheidung von der Flüssigkeitsphase (GFS) zur Absorptionzelle weiter. Die Restfeuchte der in diesem Abschnitt transportierten Gas-



**Abb. 9:** Querschnitt durch eine Nafion-Membran. Abbildung modifiziert nach: SUNDIN et al., 1995. Weitere Erläuterungen siehe Text.

phase wird über eine Trocknungseinheit (Nafionmembran, siehe Abb. 9) entfernt. Diese besteht aus einer polymerumantelten Hohlrohre, die mit Argon durchströmt wird. Das strukturell dem Teflon ähnliche Material ist in der Lage, bis zu 13 Wassermoleküle pro sulfonsauerer Gruppe bzw. bis zu einem Fünftel seines Eigengewichts in Wasser aufzunehmen. Eine weitere, dem Teflon verwandte Eigenschaft ist eine erhöhte Resistenz gegenüber Säuren. Der aus dem Gas-Flüssigkeits-Separator austretende feuchtigkeitsbeladene  $\text{Hg}^0$ -Dampfstrom wird durch das Polymer geleitet und enthaltene Wassermoleküle durch die Wände der Nafionmembran absorbiert. Die Regeneration des Materials erfolgt durch einen Argongasstrom, der quer zur Strömungsrichtung des analytelementhaltigen Gasstroms angeordnet ist. Absorbierte Feuchtigkeit in der Membran wird durch das Argon ausgetrieben und verlässt die Trocknungseinheit auf der gegenüberliegenden Seite. Hierdurch wurden bei der Bestimmung von  $\text{Hg(II)}$  1,7 mg Wasser pro Minute mit einer Effektivität von  $95 \pm 4\%$  entfernt. Die Nachweisgrenze des Verfahrens beträgt  $20 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ . Es wurde kein Verlust des Analyten durch die Verwendung des Trockners im Vergleich zur Benutzung herkömmlicher PTFE-Fließinjktions-Systeme festgestellt.

MA et al. (1999) wählen für die Analyse von divalentem  $\text{Hg(II)}$  die Methode der sequentiellen Injektion (siehe Abb. 10). Die an der Reaktion beteiligten Lösungen zur Aufnahme der Probe (salzsaurer Transportstrom) und zu deren Reduktion ( $\text{NaBH}_4$ ) werden über zusätzlich in die Transporträume (PTFE-Schläuche) eingeführte Luftsegmente kompartimentiert. Ziel hierbei ist die Vermeidung einer Durchmischung (Dispersion) der beteiligten Reaktionspartner im Transportraum des Injektionssystems durch die



**Abb. 10:** Sequentiell induktives Fließ-System in Verbindung mit der Kaltdampftechnik. Das Ventil V2 steuert die Zufuhr von  $\text{H}_2\text{O}$  und Probenlösung. Abbildung modifiziert nach: MA et al., 1999. Weitere Erläuterungen siehe Text.

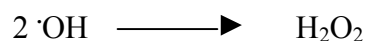
Bildung von Hydriden und die Fokussierung reaktionskinetischer Vorgänge auf den Gas-Flüssigkeits-Separator (GFS). Eine weitere instrumentelle Besonderheit des Systems ist der Verzicht auf ein Injektionsventil für die Zusammenführung von Trägerlösung und Probe. Alternativ werden alle Zu- und Abfuhrprozesse der beteiligten Reaktionspartner über ein

fünfstufiges Selektionsventil (V1) gesteuert und über eine Injektionspumpe (SP) aufrechterhalten. Die erste Sequenz des Verfahrens besteht aus der Injektion von Luft (A) über Position 2 des Selektionsventils in den Anreicherungsraum (HC). Im nächsten Schritt gelangt über Position 1 des Ventils V1 die angesäuerte Probenlösung (S) in den Anreicherungsraum und wird unter Wiederholung der ersten Sequenz lateral von Luftsegmenten begrenzt. Über Position 3 wird anschließend das Reduktionsmittel Natriumtetrahydroborat (R) dem Anreicherungsraum zugeführt. Hierdurch ergibt sich die Abfolge Luftsegment - salzsäure Probenlösung - Luftsegment - Reduktionsmittel. Unter Aktivierung der Peristaltikpumpe (P) und Position 4 des Selektionsventils (V1) gelangt das Lösungskompartiment zusammen mit dem Trägergas Argon (Ar) in den Gas-Flüssigkeits-Separator. Nach dem Abscheiden elementaren Quecksilbers und dessen Transfer in die Atomisierungseinrichtung (Quarzrohratomisator) des Spektrometers (AAS) werden sämtliche überschüssigen fluiden Bestandteile des Reaktionskomplexes über Position 5 des Selektionsventils abgeführt (W). Die Nachweisgrenze des Verfahrens für die Messung von Hg(II) in Standardlösungen wird mit  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  angegeben.

Die bei der Bestimmung von Gesamtquecksilber notwendige Oxidation organometallischer Hg-Verbindungen (Methyl- und Phenyl-Hg) in Verbindung mit der Fließinjektions-Technik kann neben der Verwendung chemischer Oxidanden (z.B.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) mit Ultraschall erfolgen (CAPELO et al., 2000). Dieser, zu den als AOP (Advanced Oxidation Procedure) gehörende Prozess beruht auf der thermolytischen Erzeugung von Hydroxyl-Radikalen ( $\cdot\text{OH}$ ) durch hochfrequente Wellen (Ultraschall) aus Wassermolekülen:



Neben einer Rekombinierung von Wasserstoffradikalen und Hydroxylradikalen zu Wasser erfolgt die Genese von Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ):



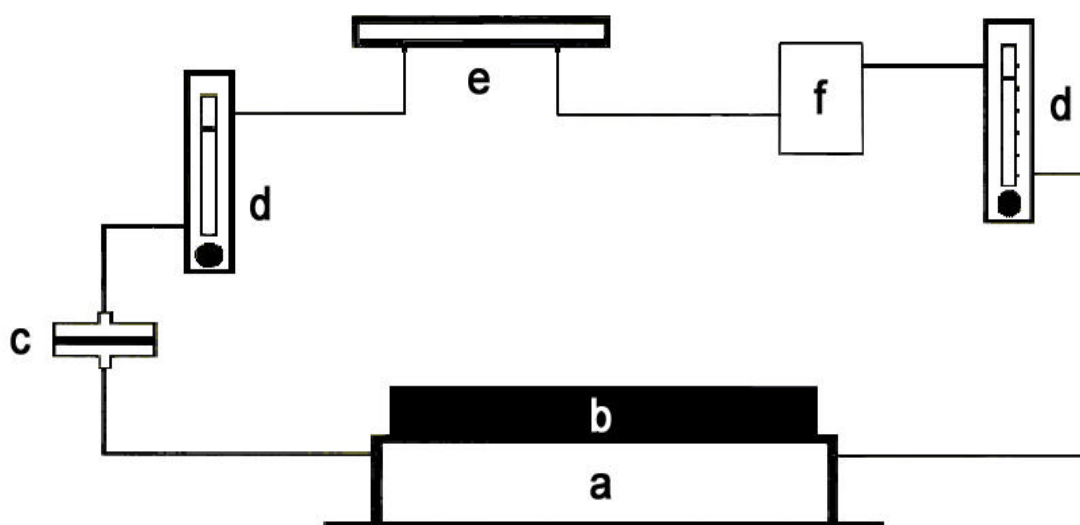
Der Vorteil dieser „in vitro-Gewinnung“ des Oxidanden liegt in der Möglichkeit der Substitution herkömmlicher Oxidationsmittel durch ultrapures Wasser zur Vermeidung potentieller Kontaminationen durch Verunreinigungen in der Lösung (z.B. Metallionen), welche





unter kontinuierlicher Pumpbewegung in den Transportraum (CR) eingeschaltet (Eluierungs-Reduktions-Stufe). Die Lösung setzt sorbierte Hg(II) Ionen aus dem komplexbildenden Kunstharz frei und reduziert die divalente Form des Analyten nach dem Passieren einer spiralförmigen Probenschlaufe (B) zur dampfförmigen Phase ( $\text{Hg}^0$ ). Ein inerter Gasphasenstrom (CC, Stickstoff) transportiert elementares Quecksilber in eine Atomisierungszelle aus Quarzglas (FC). Sämtliche im GFS abgetrennte fluide Matrixkomponenten werden über einen reversiv intermittierenden Fließweg (RI) aus dem System abgeführt. Die Nachweisgrenze für die Messung in Wässern, biologischen Proben und Sedimenten wird mit  $0,8 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  angegeben.

Die quantitative Erfassung von  $\text{Hg}^0$  aus quecksilberkontaminierten Böden unter Einbindung einer Fließkammer beschreiben DI FRANCESCO et al. (1998). Der bereits in der Gasphase vorliegende Analyt wird in einem abgedichteten (b) Reaktionsraum (a) konzentriert und über einen geschlossenen Luftkreislauf in die Messzelle eines Atomabsorptions-Spektrometers (e) überführt (siehe Abb. 12). Zwei Durchflussmesser (d) gewährleisten einen konstanten Durchsatz des über eine Pumpe (f) erzeugten Luftstroms. Staubpartikel werden über einen Cellulose-Nitrat-Filter (c) aus dem zirkulierenden Dampfstrom entfernt. Die mit dieser Technik erzielten Extraktionswerte betragen durchschnittlich  $26,9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ .



**Abb. 12:** Fließkammersystem zur quantitativen Erfassung von Quecksilberdampf aus Böden.  
Abbildung aus: DI FRANCESCO et al., 1998. Weitere Erläuterungen siehe Text.

### 1.7.3 Elektrothermische Atomabsorptions-Spektrometrie (ETAAS)

Anstelle der Verwendung fließinjektorischer Systeme kann die Anreicherung organischer (Methyl-Hg(II)) und anorganischer Quecksilberverbindungen (Hg(II)chlorid u. Hg(II)nitrat) in salpetersauerer Messlösungen durch den Einsatz komplexierender Reagenzien wie z.B. Dithizon (Diphenylthiocarbazon) realisiert werden (BURRINI & CAGNINI, 1997; MANZOORI et al., 1998). Die Extraktion des Analyten für einen quantitativen Nachweis mit Hilfe der ETAAS im Graphitrohr erfolgt durch Zusatz von Cyclohexan ( $C_6H_{12}$ ), welches durch Dithizon gebundenes Hg(II) aufgrund seiner geringeren Dichte gravitativ abscheidet. Gleichzeitig reduziert die Bindungsstärke von Dithizon mit divalenten Metallkationen den quantitativen Verlust des Messelements durch Volatilisierung während des, der Atomisierung vorausgehenden Pyrolyseschritts (Matrixabtrennung). Die Nachweisgrenze für die Bestimmung von Hg(II) in Urinproben liegt mit diesem Verfahren bei  $1 \mu g \cdot L^{-1}$ .

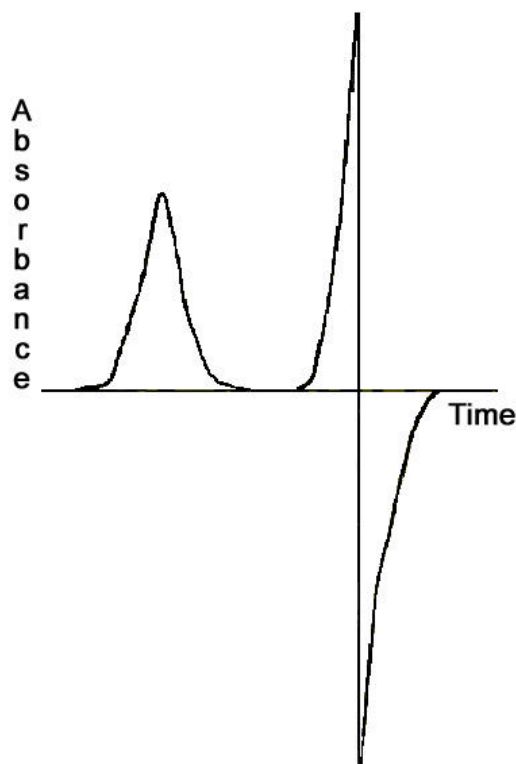
LOPEZ-GARCIA et al. (1997) wählen für die elektrothermale Atomisierung von divalentem Quecksilber aus Boden- und Sedimentproben Suspensionslösungen, aus denen der Analyt mit Flußsäure und Salpetersäure in Natriumhexametaphosphat ( $(NaPO_3)_6$ ) extrahiert wird. Als matrixmodifizierende Komponenten zur Erleichterung der Freisetzung von Hg(II) werden der Probenlösung Silbernitrat ( $AgNO_3$ ) und Kaliumpermanganat ( $KMnO_4$ ) zugesetzt. Sämtliche an der Extraktion beteiligten Reaktanden werden den Suspensionen automatisch injiziert. Die Nachweisgrenze des Verfahrens, das ohne den zur thermischen Abtrennung der Matrix notwendigen Pyrolyseschritt auskommt, beträgt  $100 ng \cdot g^{-1}$ .

Zur Stabilisierung anorganischer (Hg(II)chlorid) und organischer (Methyl-, Ethyl- u. Phenyl-Hg) Verbindungen während dem zur Freisetzung des Analyten notwendigen Pyrolyseschritts im Graphitrohr sind vor allem Ammoniumchlorid-Salzverbindungen der Platingruppenelemente (bes. Rh, Pd u. Ir) geeignet (SLAVEYKOVA et al., 1997; DE-QIANG et al., 1998). Die hohe thermische Stabilität (Rh: Schmelzpunkt:  $1970^\circ C$ , Siedepunkt:  $3700^\circ C$ ) verhindert die strukturelle Dekomposition und gewährleistet eine effektive Freisetzung (Oxidation) von Hg aus organometallischen Komplexen. Die Kombination aus  $(NH_4)_2PdCl_6$  und  $(NH_4)_3RhCl_6$  als matrixmodifizierende Substanz erlaubt die Verwendung von Pyrolysetemperaturen bis  $920^\circ C$ . Die absolute Nachweisgrenze für Hg aus anorgani-

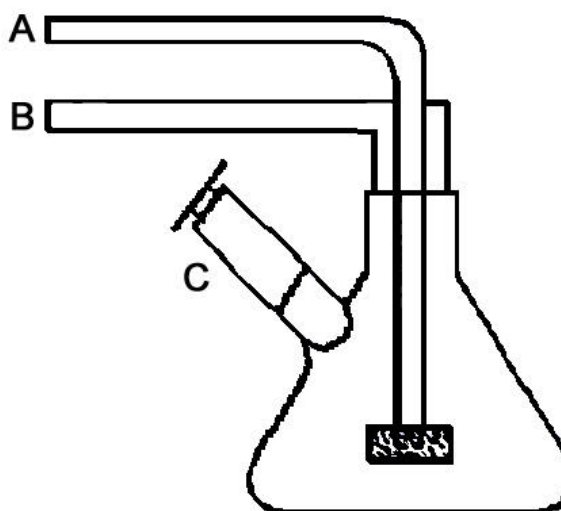
schen und organischen Verbindungen in pharmakologischen Proben wird mit 38 pg angegeben.

DE-QIANG et al. (1999) kombinieren zur Messung von Hg(II) in kosmetischen Proben ein Fließinjektions-System mit einem Graphitrohratomisator. Die Reduktion von divalentem Quecksilber aus salzsaurer Lösung zur Dampfform  $\text{Hg}^0$  wird mit Natriumtetrahydroborat ( $\text{NaBH}_4$ ) realisiert. Eine Besonderheit des Verfahrens stellt die Signalauswertung dar: Das konventionelle Extinktionssignal (siehe Abb. 13 links) wird durch einen Signalverstärker und einen Oszillographen in ein Impulssignal umgewandelt (siehe Abb. 13 rechts), welches die Änderung der Variation des konventionellen spektrometrischen Signals abbildet und dieses gleichzeitig verstärkt. Die Stabilität des abgeleiteten Signals wird durch Verwendung hoher Fließraten ( $400 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) des Transportgases (Ar) nicht beeinträchtigt. Die Nachweisgrenze des Verfahrens beträgt 155 pg.

Die amalgamierende Anreicherung von Quecksilber kann, neben einer „ex situ-Konzentration“ (MAGALHAES et al., 1997; COSTLEY et al. 2000; WURL et al., 2000) des Analyten als der auf die Extraktion und Reduktion aus wässrigen Lösungen oder Feststoffproben folgende Prozessschritt, auch direkt in einer elektrothermischen Atomisierungseinrichtung (Graphitrohr) erfolgen (IZGI et al., 2000). Die Konditionierung

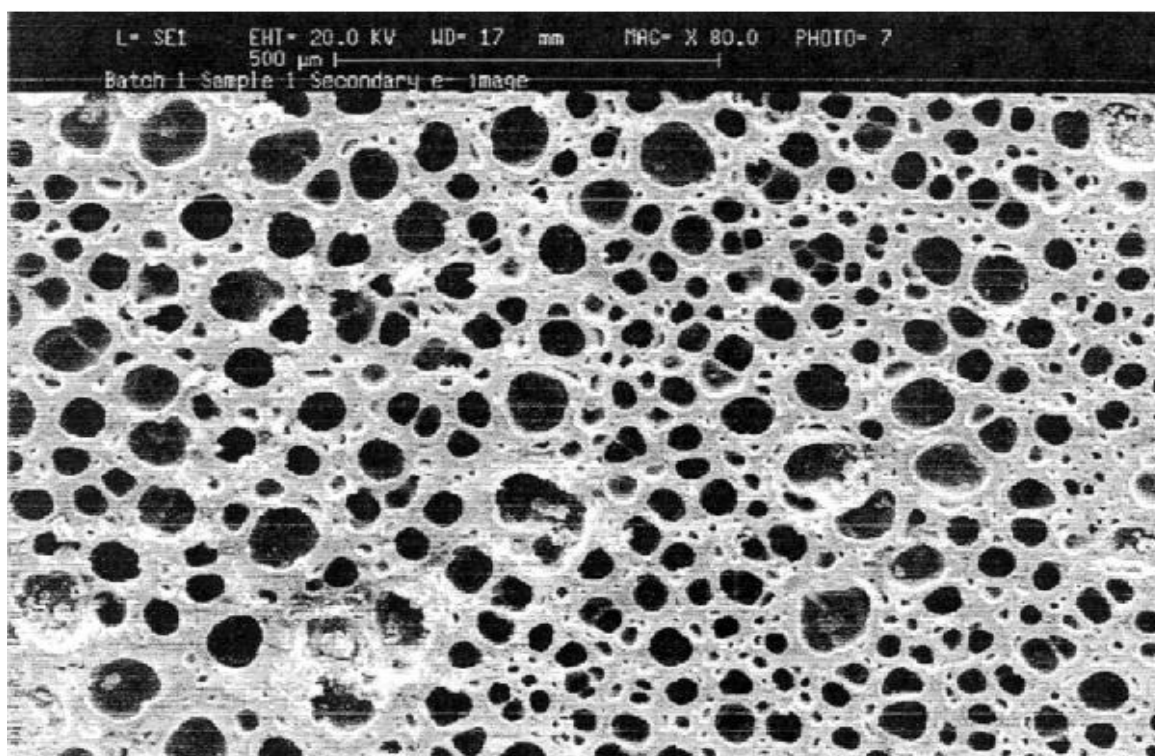


**Abb. 13:** Charakteristisches CVAAS-Signal (links) u. derivatives CVAAS-Signal (rechts). Das modifizierte Signal beschreibt die temporäre Variationsänderung der Extinktion (Absorbance). Abbildung aus: DE-QIANG et al., 1999.



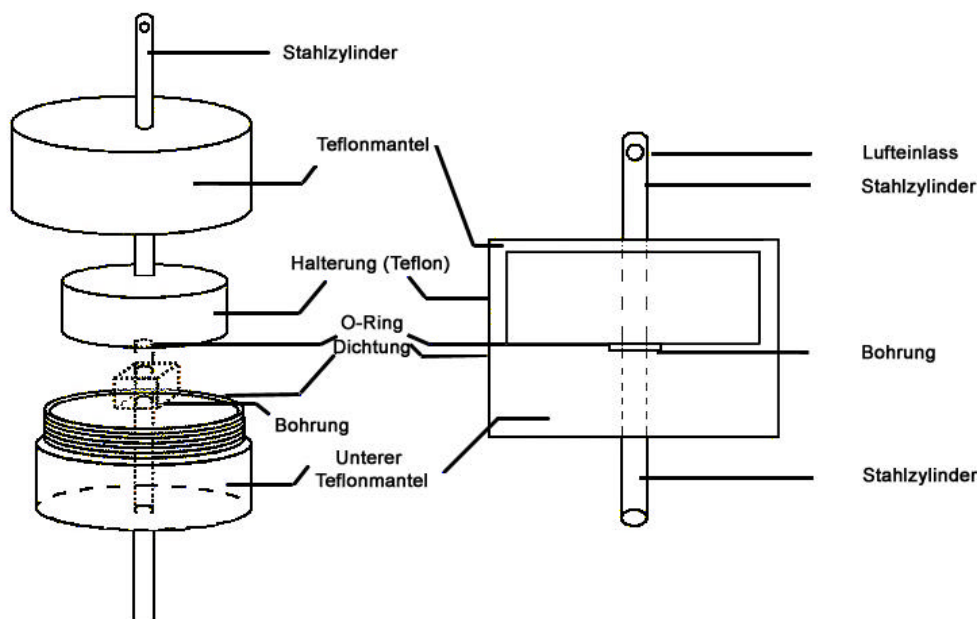
**Abb. 14:** Reduktionszelle zur Freisetzung von  $\text{Hg}^0$  mit Zinn(II)chlorid. A: Stickstoffeinlass, B: Stickstoffauslass, C: Reduzierende Lösung. Abbildung aus: IZGI et al., 2000.

der Graphitoberfläche erfolgt durch Injektion einer Goldlösung in einer vierstufigen Ofensequenz, bestehend aus zwei Trocknungsschritten zur Abtrennung der Matrix der Goldlösung, der Erzeugung metallischen Golds und der Homogenisierung der Goldbenetzung des Graphits durch Temperaturerhöhung bis zum Erreichen des Schmelzpunkts von Gold (1064°C, JAKUBITH, 1992). Dieser Konditionierungsvorgang wurde mit bis zu 19 Replikationen durchgeführt. Die Reduktion von Hg(II) erfolgte direkt aus einer Messlösung und das Reduktionsmittel (Zinn(II)chlorid in HCl) enthaltenden Glasgefäß (siehe Abb. 14). Die Freisetzung von Hg<sup>0</sup> aus dem Reaktionsgemisch erfolgt durch Einleiten von Stickstoff (A), das den gasförmigen Determinanden in das Graphitrohr transportiert (B).



**Abb. 15:** Elektronenmikroskopisches Bild einer Graphitplatte mit einem Porenvolumen von 18%.  
Abbildung aus: YU et al., 2000.

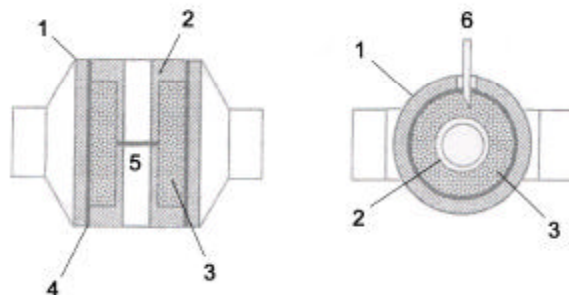
Die Extraktion von partikulär gebundenem Quecksilber aus der Atmosphärenluft (APM, Atmospheric Particulate Matter) setzt ein spezielles Verfahren der Anreicherung über porösen Elektrographit (siehe Abb. 15) voraus (YU et al., 2000). Die Präkonzentrationsphase des Analyten geschieht außerhalb des für die Atomisierung verwendeten elektrothermalen Graphitrohrs durch Einleiten eines Luftstroms, welcher den Determinanden enthält. Anschließend erfolgt die Einbringung einer Graphitplatten- Filterapparatur (siehe Abb. 16) in das Graphitrohr. Diese wird zeitverzögert durch radial-thermische Abstrahlung von den Wänden des Graphitrohratomisators aufgeheizt und bietet einen energetisch stabilen Reak-



**Abb. 16:** Schematische Darstellung einer Graphitplatten-Filterapparatur welche Quecksilber aus der Atmosphärenluft anreichert. Zur Freisetzung des Analyten wird die Anordnung in das Graphitrohr eines Atomabsorptions-Spektrometers überführt. Abbildung modifiziert nach: YU et al., 2000.

tionsraum für die Pyrolyse von atmosphärisch gebundenem Quecksilber. Der abschließende Atomisierungsschritt setzt atomares Quecksilber im Grundzustand für die Messung im Spektrometer frei.

Die Konditionierung des Graphitrohrs wird mit Palladiumchlorid ( $\text{PdCl}_2$ ) durchgeführt, welches das dampfförmige Analytelement im vorherrschenden hochenergetischen Milieu stabilisiert und den Hauptbestandteil der Matrixkomponenten während der thermischen Vorbehandlung abtrennt. Als Modifikationslösung zur wirksamen Freisetzung von Hg vor dem Pyrolyseschritt dient Diammoniumsulfid ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ). Mit der Graphitplattenfilter-Technik wurde eine Nachweisgrenze von  $0,74 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  erzielt.



**Abb. 17:** Querbeheizter Filteratomisator (Transverse Heated Filter Atomizer (THFA)). 1: Tubus, 2: Graphiteinsätze, 3: Fasergraphit, 4: Pyrolytische Einsätze, 5: Analytische Zone, 6: Spitze Probenpipette.

Abbildung aus: MARAIS et al., 2000.

MARAIS et al. (2000) verwenden für die Bestimmung von Hg(II) in Sedimenten aus wässrigen Lösungen ebenfalls das Prinzip der Anreicherung des Determinanden auf faserförmigem bzw. porösem Elektrographit. Hierzu wurde die pyrolytische Plattform aus einem herkömmlichen querbeheizten Graphitrohr (Transverse Heated Graphite Atomizer, THGA) entfernt und durch Einsätze aus faserförmigem Graphit ersetzt (siehe Abb. 17). Das Innere des modifizierten Atomisators bildet einen zylindrischen Bereich (analytische Zone (5)), welcher durch einen Einsatz aus porösem pyrolytischem Graphit coaxial umschlossen wird und die analytische Zone vom faserförmigen Graphit abtrennt (querbeheizter Filteratomisator, Transverse Heated Filter Atomizer, THFA). Die geringere thermische Leitfähigkeit des faserförmigen Graphits und der damit verbundene radialsymmetrische Temperaturgradient bedingt eine verzögerte Aufheizung dieser Zone relativ zu den Wänden des umschließenden Graphitrohratomisators. Der im Fasergraphit retenierte dampfförmige Analyt gelangt während der Atomisierung in die analytische Zone und wird über monochromatische Strahlung quantitativ erfasst. Die Anreicherung des Messlements aus den verwendeten Proben (Sedimente) vor der quantitativen instrumentellen Bestimmung erfolgt durch Extraktion mit Iso-Butyl-Methyl-Keton (IBMK). Die charakteristische Masse des Verfahrens beträgt 79 pg und wurde durch Konditionierung des THFA mit Palladiumnitrat und Magnesiumnitrat auf 55 pg gesenkt.

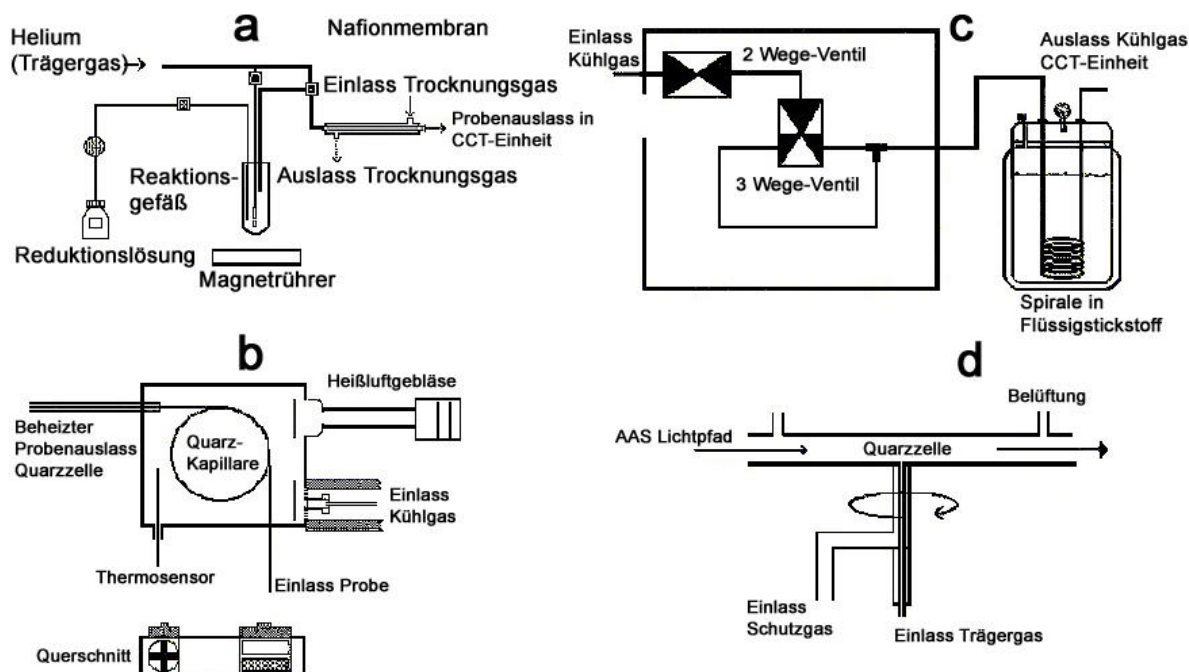
Die Fähigkeit von Bakterienzellen Quecksilber zu akkumulieren, wird von ALLER et al. (1996) zur Anreicherung von Hg(II) aus wässrigen salpetersauerer Lösungen genutzt. Funktionelle Gruppen in den externen Bakterienmembranen von *Escherichia coli* und *Pseudomonas putida* lyophilisierter Zellen oder metabolische Aufnahme und Transformationsreaktionen lebender Kulturen dienen gleichzeitig der Speziation anorganischer Hg-Ionen ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^+$ ). Das Verfahren zur quantitativen Erfassung von Analyten unterschiedlicher Valenzzustände kann instrumentell nur für organische Hg-Verbindungen durchgeführt werden (Gaschromatographie, GC). Die wichtigste Einflussgröße bei der Bioakkumulation, „ex vivo“ wie auch „in vivo“ stellt der pH-Wert dar, die organische Substanz enthaltende Messlösung dar. Hg(II) wird bei einer hohen Protonenkonzentration als freies  $\text{Hg}^{2+}$ -Ion gebunden, während Hg(I) in geringerem Ausmaß reteniert wird. Erst bei erhöhten alkalischen Bedingungen erfolgt eine Anbindung an pyrophosphatische Gruppen ( $[\text{Hg}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_6]^{6-}$ ) während im pH-neutralen Bereich positiv geladene Hydroxokomplexe ( $\text{Hg}(\text{OH})^+$ ) dominieren, die an negative Ladungsstellen der Bakterienmembran gebunden werden. Die funktionelle Gruppe für mono- und divalentes Quecksilber im Bereich erhöh-

ter Protonenkonzentration sind anionische Lipo-Polysaccharide (LPS). Das unterschiedliche Bindungsvermögen von LPS wird durch den Ionenradius ( $\text{Hg}^+ > \text{Hg}^{2+}$ ) und das Vorliegen organischer Polyamine (Spermin, Spermidin) beeinflusst. Die gravimetrisch von den bakteriellen Zellen abgetrennte Messlösung wurde nach Desorption des Analyten mit Salpetersäure unter Zugabe einer Goldlösung manuell in ein Graphitrohr injiziert. Die Nachweisgrenze für Hg(I) und Hg(II) betragen mit diesem Verfahren 15 bzw. 22  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ .

#### 1.7.4 Kombinationsmethoden

Neben der rein physiko-chemischen bzw. biologischen Präkonzentration, Separation und Speziation von Quecksilber aus der zu analysierenden Probe können die Aufgaben dieser Prozessschritte durch kryogen-chromatographische Verfahren (Capillary Cold Trap, CCT) übernommen werden (DIETZ et al., 2000), welches reduktiv und spektrometrisch mit der Kaltdampftechnik (CVAAS) gekoppelt wird.

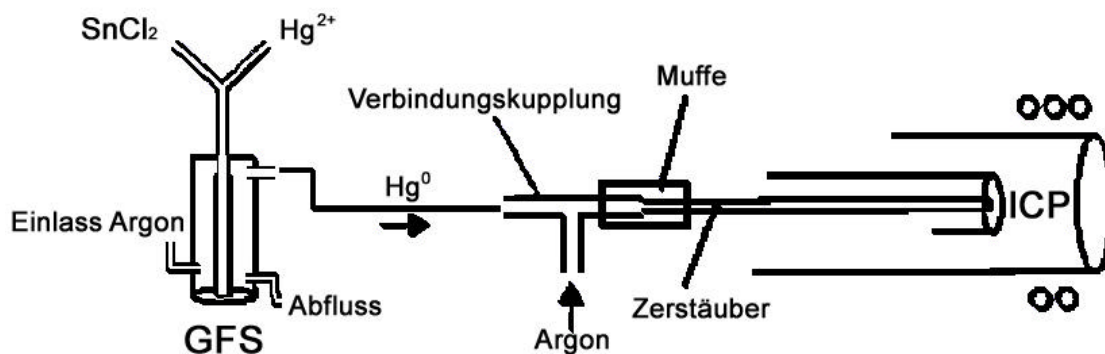
Nach Ethylierung (Natriumtetraethylborat) einer Messlösung, die Methyl-, Dimethyl- (jeweils in methanol- und salpetersauerer Lösung) und divalentes Hg (in salzsauerer Lösung) enthält, passieren die durch Helium (He) transportierten Specimen eine Trocknereinheit



**Abb. 18:** Prozesselemente einer kryogen-chromatographischen Anreicherungs- und Messmethode nach dem CCT (Capillary Cold Trap) Verfahren. a: Reduktions-System, b: CCT-Einheit, c: Kühlsystem, d: Quarz-Zelle. Abbildung modifiziert nach DIETZ et al., 2000. Weitere Erläuterungen siehe Text.

(Nafion, vgl. S. 17), die sensitivitätsmindernde Restfeuchte durch einen Stickstoffgasstrom entfernt (siehe Abb. 18 a). Die kryogene Anreicherung der chemisch freigesetzten Determinanden erfolgt in einer aus Quarz gefertigten Kapillare der CCT-Einheit (siehe Abb. 18 b) durch Einleiten von, auf  $-160\text{ °C}$  vorgekühlten, Stickstoff ( $\text{N}_2$ ). Das Kühlsystem (siehe Abb. 18 c) bildet eine in Flüssigstickstoff getauchte Spirale, die von einem Kühlgas ( $\text{N}_2$ ) durchflossen wird. Nach Abschluss der Vorkonzentration in der Quarzkapillare setzt ein Heißluftstrom die kryo-sorbierten Analyten frei, die anschließend über den Trägerphasen-Gasstrom ( $\text{He}$ ) in eine belüftete, auf  $900\text{ °C}$  vorgeheizte Quarzzone (siehe Abb. 18 d) gelangen. Als Spülgas für den Atomisator dient Argon ( $\text{Ar}$ ). Das Verfahren wurde an biologischen Proben (Fisch) evaluiert. Die Nachweisgrenzen der zeitlich in der Abfolge Dimethyl-Hg, Methyl-Hg und  $\text{Hg(II)}$  erfassten Analyten betragen  $33$ ,  $39$  und  $71\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ .

CHRISTOPHER et al. (2001) benutzen ein Fließinjektions-System (siehe Abb. 19) als Anreicherungs- und Reduktionsanordnung zur Messung von  $\text{Hg(II)}$  über das Quecksilber-Isotopenverhältnis  $^{201}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$  in Verbindung mit einem induktiv gekoppeltem Plasma-Massenspektrometer (Isotope Diluted Cold Vapour Inductively Coupled Plasma Mass



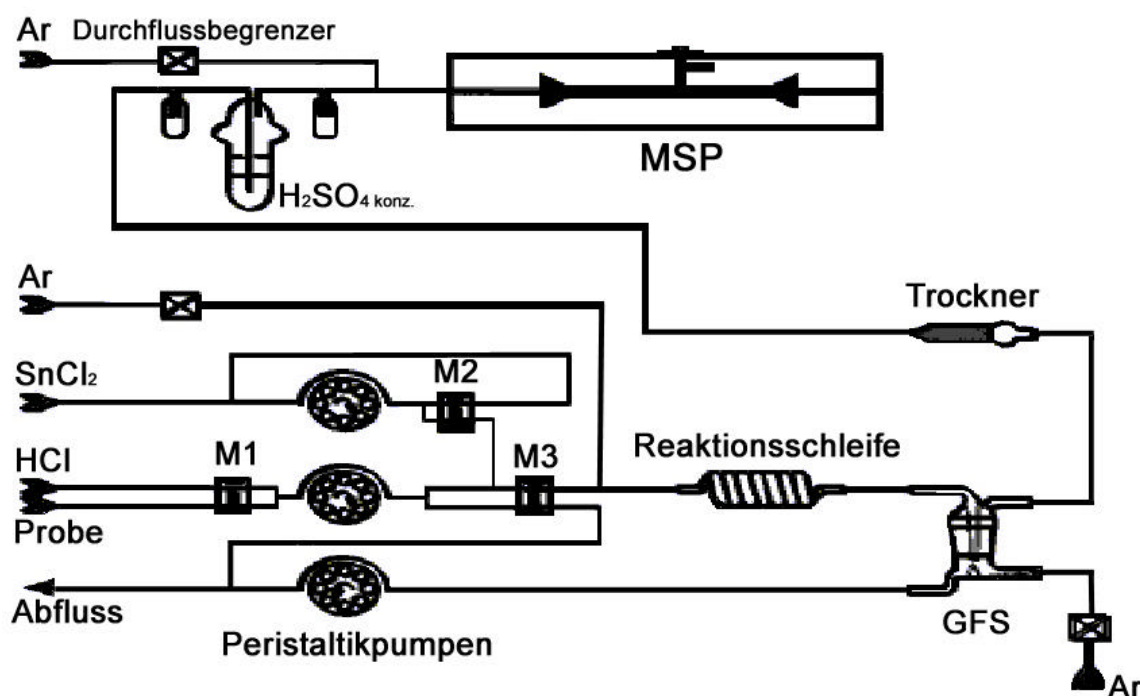
**Abb. 19:** Kombination eines Fließinjektions-Systems mit einem induktiv gekoppelten Massenspektrometer (CV-ICP-MS). Abbildung modifiziert nach: CHRISTOPHER et al., 2001. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Spectrometry, ID-CV-ICP-MS). Die den Determinanden enthaltenen salpetersauren Messlösungen unterschiedlicher biologischer und wässriger Proben (u.a. Gewebe u. Seewasser) werden über eine peristaltische Pumpe unter Verwendung von Zinn(II)chlorid ( $\text{SnCl}_2$ ) in salzsauerer Lösung zu dampfförmigem  $\text{Hg}^0$  reduziert, welches über ein Trägergas (Argon) in das Hochtemperaturplasma ( $8000\text{ °C}$ ) eines Massenspektrometers überführt



wird und somit die Rolle der konventionellen Methode der Hochdruck-Zerstäubung übernimmt. Die Abscheidung des in der Gasphase befindlichen Analyten erfolgt über einen herkömmlichen Gas-Flüssigkeits-Separator. Vergleichsmessungen mit einer Referenzmethode, die ebenfalls die FI-Technik zur Extraktion und Separation benutzt (CVAAS), ergaben eine relative Abweichung von 0,3%.

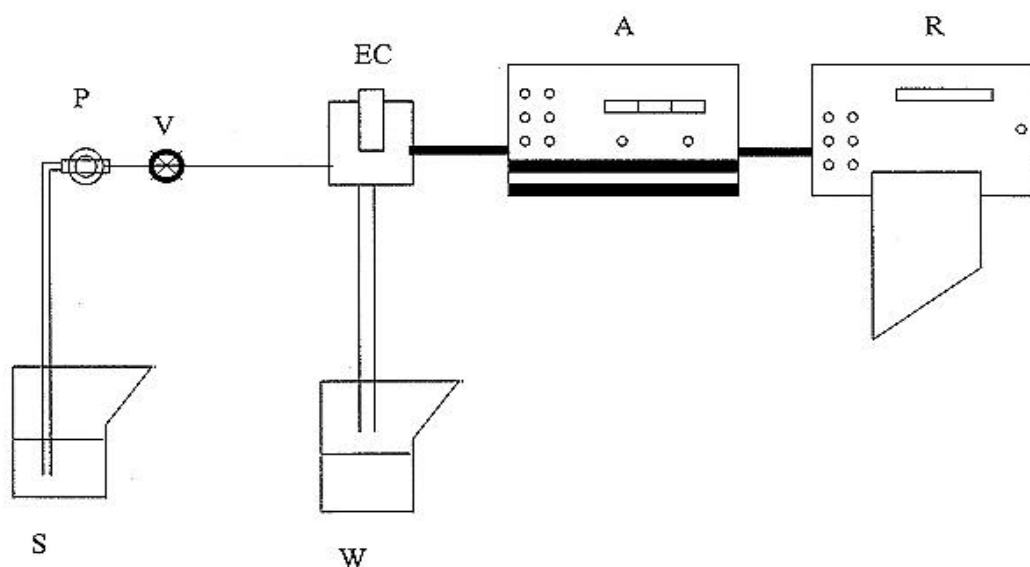
Das zur quantitativen Bestimmung von divalentem Quecksilber ( $\text{Hg}^{2+}$ ) induzierte Hochtemperaturplasma lässt sich für die spektrometrische Messung der optischen Emission



**Abb. 20:** Anordnung eines Kaltdampf-Fließinjektions-System in Verbindung mit der MSP- (Microwave Strip Plasma) Technik. Die Magnetventile M1 und M3 regeln die Zufuhr des Proben-Trägerphasengemisches. Abbildung modifiziert nach: ENGEL et al., 2000. Weitere Erläuterungen siehe Text.

(Optical Emission Spectrometry, OES) in Verbindung mit der Fließinjektions-Technik auch durch Mikrowellenstrahlung (Microwave Strip Plasma, MSP) generieren (ENGEL et al., 2000). Die Freisetzung von dampfförmigem  $\text{Hg}^0$  aus salzsaurer Lösung erfolgt unter Verwendung eines konventionellen FI-Systems (siehe Abb. 20), das mit der MSP-Einheit gekoppelt wird. Die Zuführung der Probenlösung, des Transportmediums (salzsaurere Trägerlösung) und des Reduktionsmittels (Zinn(II)chlorid) sowie die Entfernung überschüssiger Lösungen (Proben-/Trägerlösung bzw. fluide Matrixkomponenten nach Abscheiden im Gas-Flüssigkeits-Separator (GFS)) wird über drei parallel geschaltete Peristaltikpumpen realisiert. Der zirkuläre Reduktionsphasenkreislauf steht über ein Magnetventil (M2) mit

dem, die Probe enthaltenden salzsauerem Trägerphasenstrom in Verbindung. Nach dem Durchlaufen einer Reaktionsschleife wird der zu  $\text{Hg}^0$  reduzierte Determinand über einen Argon-Gasstrom dem Mikrowellenplasma (MSP) zugeführt. Ein mit Magnesiumchlorat ( $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) gefüllter Zylinder (Trockner) dient der Entfernung evtl. vorhandener Feuchtigkeit aus der analythaltigen Gasphase. Die hygroskopische Eigenschaft von Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) eliminiert die durch Kondensation entstehende Restfeuchtigkeit in der Verbindungsleitung zur MSP-Einheit, in der ein Argon-Plasma mit einer Temperatur von 8000 K erzeugt wird. Die Nachweisgrenze des an einem Bodenstandard evaluierten Verfahrens beträgt  $50\text{pg} \cdot \text{mL}^{-1}$ .



**Abb. 21:** Anordnung eines Fließinjektions-Systems in Verbindung mit der HPLC- (High Pressure Liquid Chromatography) Technik. A: Ampèremeter, EC: Elektrochemische Zelle, P: Peristaltische Pumpe, R: Datenrekorder, S: Sucrose, V: Ventil, W: Abfluss. Abbildung aus: BERTOCCHI et al., 1999.

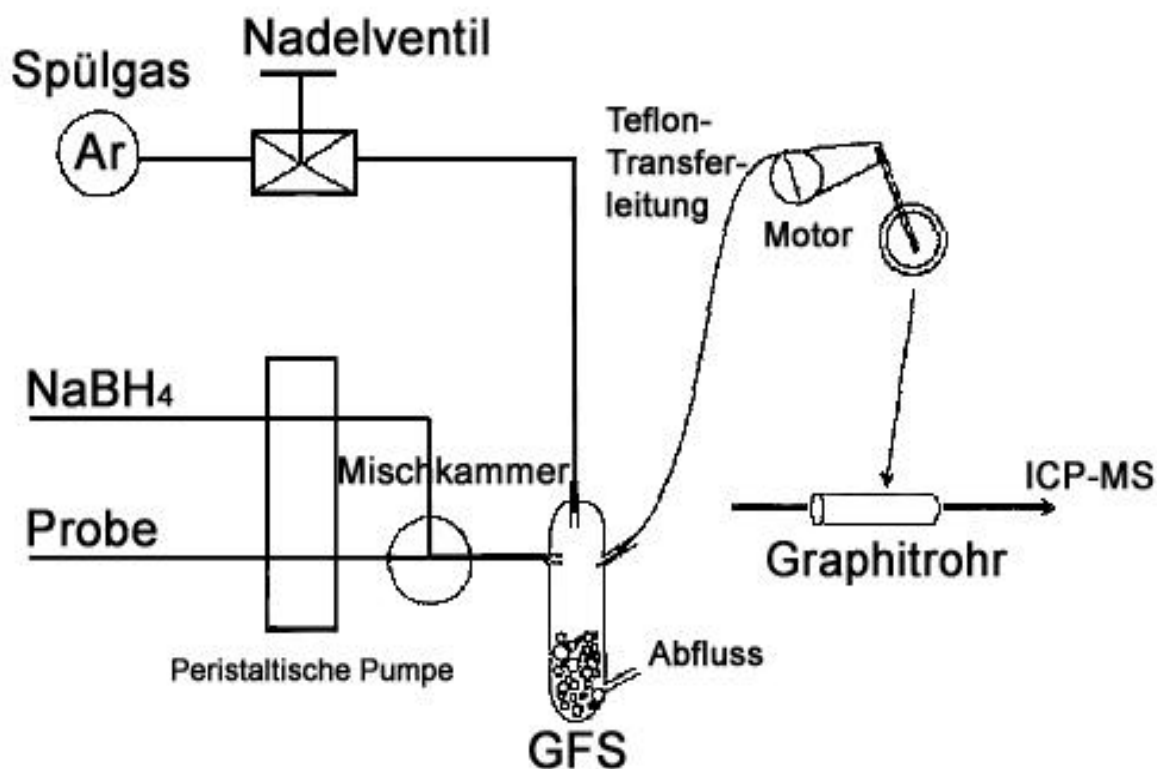
BERTOCCHI et al. (1999) benutzen für die Bestimmung von  $\text{Hg}(\text{II})$  aus pharmazeutischen Proben ein FI-System, das über eine elektrochemische Zelle (EC) mit einem Chromatographen (High Pressure Liquid Chromatography, HPLC) verbunden ist. Die analytisch-extraktive Wirkung der Zelle beruht auf der Kombination einer enzymatisch gesteuerten Biokatalyse (Invertase) mit einer biosensorischen (Glucose) und potentiometrischen (Platinelektrode) Detektion. Den ersten Reaktionsschritt bildet die über Invertase katalysierte Hydrolyse von Sucrose (kristallines Disaccharid,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) in D-Glucose:



Im nächsten Reaktionsschritt erfolgt die über das Enzym Glucose-Oxidase (GOx) gesteuerte Umwandlung von D-Glucose in Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) und Gluconsäure:



Der an der Platinelektrode in der elektrochemischen Zelle durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid erzeugte Stromstärkeabfall korreliert mit dem Gehalt von Sucrose und Invertase in der Messlösung. Bei konstanter Konzentration von Disaccharid und Katalysator kann die inhibierende Wirkung des organometallischen Trägermediums (hier: Thimerosal, Natriumethylmercurithiosalicylat) des Analyten ( $\text{Hg}^{2+}$ ) und somit dessen Quantität bestimmt werden. Eine mit Phosphat gepufferte Sucroselösung (S) wird über eine peristalti-



**Abb. 22:** Kombination der Kaltdampftechnik mit elektrothermischer Verdampfung und Messung im ICP-Massenspektrometer (Vapour Generation Electro Thermal Vapourization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry VG-ETV-ICP-MS). Abbildung modifiziert nach: CHANG & JIANG, 1997. Weitere Erläuterungen siehe Text.

sche Pumpe (P) in die elektrochemische Zelle (EC) injiziert (siehe Abb. 21). Das Einleiten des aus Enzym und Probe bestehenden Reaktionsgemisches erfolgt über eine Proben-schleife, die an eine Peristaltikpumpe angeschlossen ist. Die Erfassung der Stromstärke des erzeugten Analytsignals wird über ein Ampèremeter (A) an einen Datenrekorder (R) weitergegeben. Die Nachweisgrenze dieser Technik beträgt  $10 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ .

Die Einbindung eines Graphitrohrs als Prozesselement für die Anreicherung dampfförmigen Quecksilbers ( $\text{Hg}^0$ ) aus einem FI-System in Kombination mit der quantitativen Erfassung durch ein Massenspektrometer (Vapour Generation Electro Thermal Vapourization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, VG-ETV-ICP-MS) wird von CHANG & JIANG (1997) zur Bestimmung von Gesamt-Hg aus Wasserproben eingesetzt. Das Fließinjektions-System besteht aus einer peristaltischen Pumpe, die den Reduktanden (Natriumtetrahydroborat in Natriumhydroxid) und die salpetersaure Probe in einer Vormischkammer zusammenführt. Die Abscheidung des auf diese Art erzeugten Determinanden ( $\text{Hg}^0$ ) von der fluiden Matrix geschieht unter Verwendung eines Argon-Gasstroms in einem Gas-Flüssigkeits-Separator (GFS). Eine Transferleitung dient der Weiterführung des Messelements in ein mit Platin beschichtetes Graphitrohr, in dem die Anreicherung (Amalgamierung) des Analyten durchgeführt wird. Nach der thermoelektrischen Freisetzung aus der Legierung erfolgt über einen Hochdruckzerstäuber die Einleitung von  $\text{Hg}^0$  in das Hochtemperaturplasma eines Massenspektrometers. Die Grenze für den Nachweis von Quecksilber liegt mit diesem Verfahren bei  $15 \text{ pg} \cdot \text{mL}^{-1}$ .

#### 1.7.5 Zusammenfassung

Die aufgezeigten Methoden zur Anreicherung, Separation und Speziation für die Analyse von Quecksilber aus organometallischen und anorganischen Matrices reflektieren das breite Spektrum der Einsatzmöglichkeit physikalischer, chemischer und biologischer Reaktionsmechanismen (WILKEN, 1992; TSENG et al., 1997; YAMINI et al., 1997; BOURG, 1998; TSENG et al., 1998; TAO et al., 1999; WU et al., 2001) innerhalb der instrumentellen Systemarchitektur atomspektrometrischer Messverfahren. Neben rein elektrochemischen Bestimmungen (STOJKO et al., 1998; NOLAN & KOUNAVES, 1999) bietet vor allem die Verwendung der Fließinjektions-Technik (FI) die Möglichkeit der kontinuierlichen und automatisierten Zuführung der an der Messung beteiligten Reaktanden (sauerer Transportmedium, Oxidations-, Reduktionsmittel u. Spüllösungen). Eine Integration fließinjektorischer Abläufe in die elektrothermische Atomabsorptionsspektrometrie (ETAAS; FANG, 1998; BRUGUERA & BRUGUERA, 2001), in die Atomemissions- und Atomfluoreszenzspektrometrie (PEREIRO et al., 1998, WELZ, 1999) verdeutlicht die Kompatibilität dieser Methode, auch in Verbindung mit massenspektrometrischen (ICP-MS) und gaschromatographischen (GC) Verfahren.

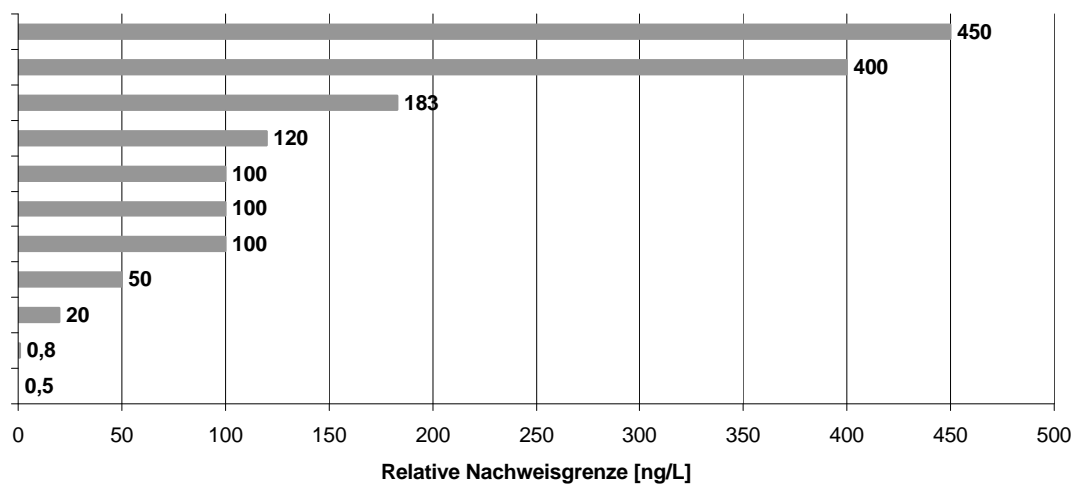
Die konventionelle Kaltdampf- (CVAAS) und Hydridtechnik (HGAAS) in Verbindung mit einem Quarzrohratomisator zeichnet sich durch eine einfache Konzeption des FI-Systems aus (GUO et al., 1996; RIO-SEGADE & BENDICHO, 1999), welche eine kostenextensive Erfassung von Hg-Gesamtkonzentrationen im Ultraspurenbereich ermöglicht. Die Optimierung chemischer (Art und Konzentration von Säuren, Oxidations- u. Reduktionsmitteln) bzw. physikalischer Einflussgrößen (Fließgeschwindigkeiten von Lösungen und Gasen) führt zu einer einfachen und wirksamen Verbesserung der Messsensitivitäten und lässt sich durch Einbindung zusätzlicher normierter Komponenten im Bereich der Extraktion und Anreicherung (SUNDIN et al., 1995; GALLIGNANI et al., 1998; TALANOVA et al., 1999; WURL et al., 2000) noch weiter steigern. Eine Erweiterung dieser Prozessschritte erfahren kontinuierliche Fließsysteme über das Einbringen chemischer Sorbenten (Festphasenextraktion, NETO et al., 2000), Modifikation der Transportkinetik (Sequentielle Injektion, MA et al., 1999) und Entwicklung neuer Anwendungsgebiete (Gasphasenmessung, DI FRANCESCO et al., 1998). Diese Methoden lassen sich allerdings durch die Beteiligung selbstentwickelter Bauteile bzw. programmatischer Abläufe kaum reproduzieren.

Die Kopplung kontinuierlicher Fließmethoden mit diskontinuierlichen Atomisierungseinrichtungen (ETAAS, BURGUERA & BURGUERA, 2001; L'VOV, 2001) eröffnet eine Vielzahl von Ansatzmöglichkeiten für eine quantitative Bestimmung von Quecksilber aus organischen und anorganischen Phasen. Vorherrschende Mechanismen für die Anreicherung und die Abtrennung von den Messvorgang störenden Interferenten (OUSEPH & POOTHACKANAL, 1996) oder Matrixbestandteilen (ALLER, 2001) sind insbesondere Flüssigkeitsextraktion und Hg<sup>0</sup>-Dampferzeugung (BURRINI & CAGNINI, 1997; LOPEZ-GARCIA, 1997) in Verbindung mit einer Sorption des Determinanden (Hg<sup>0</sup>) an chemisch modifizierten Graphitrohroberflächen (BERMEJO-BARRERA et al., 1998; DE-QIANG, 1998). Die Möglichkeit der Analytretention durch Amalgamierung in der Atomisierungseinrichtung (IZGI et al., 2000) oder innerhalb der präkonzentrativen Vorstufe (WURL et al., 2000) ermöglicht zusätzlich die direkte Bestimmung von Hg aus Feststoffproben (MAGALHAES et al., 1997), auch in Verbindung mit der Kaltdampftechnik (CVAAS, COSTLEY et al., 2000). Veränderungen in der FI-ETAAS betreffen auch den Graphitrohratomisator (MARAIS et al., 2000) und orientieren sich mit miniaturisierten Bauteilen (YU et al., 2000) am vorherrschenden Trend fließinjektorischer Systeme (LUQUE DE CASTRO & GAMIZ-GARCIA, 1997). Die Substitution kontinuierlicher Fließprozesse für die quantitative Erfassung verschiedener Hg-Spezies durch biochemische Verfahren

(ALLER et al., 1996; ROBLES et al., 2000) zeigt ein erhebliches analytisches Potential, das allerdings einen hohen zeitlichen Aufwand in der Probenpräparation voraussetzt.

Kombinierte analytische Verfahren nutzen die FI-Technik insbesondere zur automatisierten Durchführung extraktiver (Oxidation, Reduktion) und matrixseparativer (Abscheidung des gasförmigen Determinanden) Prozessschritte in Verbindung mit spektrometrischen (ENGEL et al., 2000; CHRISTOPHER et al., 2001) und chromatographischen (BERTOCCHI et al., 1999) Methoden, die einen quantitativen Nachweis von Quecksilber im Pikogrammbereich erlauben. Den limitierenden Faktor für eine Anwendung auf breiter Basis stellt allerdings der kostenintensive Betrieb dieser Systeme dar.

Nachfolgend sind die relativen Nachweisgrenzen einiger diskutierter CVAAS-Verfahren für die Messung unterschiedlicher Quecksilber-Spezies dargestellt (siehe Abb. 23). Ziel ist es, ein leistungsfähiges Verfahren zur Messung von Hg(II) in Bodenproben zu entwickeln, das qualitativ im Sensitivitätsspektrum moderner kaltdampferzeugender atomabsorptionsspektrometrischer Techniken (CVAAS) angeordnet ist.



**Abb. 23:** Relative Nachweisgrenzen einiger diskutierter CVAAS Verfahren.

## 2 Zielsetzung

In der angewandten chemischen Analytik besteht die Erkenntnis, dass nur mit einer weiteren Verfeinerung des zur Verfügung stehenden Instrumentariums die zu bewältigenden, oftmals vielschichtigen Problemstellungen wissenschaftlich adäquat behandelt werden können. Die Forschungsbemühungen zur quantitativen Erfassung toxischer Substanzen in den Biosphärenmatrices Luft – Boden – Wasser und biologischen Organismen äußern sich in einer Vielzahl von Publikationen, welche dieser Verfeinerung durch die Entwicklung neuer und Verbesserung bewährter Methoden Ausdruck verleihen. Beispielhaft hierfür ist die Bestimmung der Konzentration von Schwermetallen mit Hilfe atomspektrischer Methoden in terrestrischen Systemen. Böden entziehen sich aufgrund der Fähigkeit, Schwermetalle zu akkumulieren, einer direkten Beurteilung der Tragweite vorhandener Kontaminationen (CANDUSSIO & VISINTINI ROMAININ, 1981; MCBRIDE, 1989) und zeigen im Vergleich zu aquatischen Systemen keinerlei Evidenzen für das Einwirken toxischer anorganischer Substanzen. Ein besonderes Gefährdungspotential geht hierbei von Quecksilber (Hg) aus (KAISER & TÖLG, 1980; KAZANTZIS, 1980; HUTCHINSON & MEEMA, 1987), dessen hohe Giftigkeit seit Jahrhunderten bekannt ist. Dem gestiegenen öffentlichen Interesse an der Erfassung möglicher Schadstoffe im Boden ist durch den Erlass einer Bundes-Bodenschutzverordnung (BBodSchV, 1999) eine rechtliche Grundlage gegeben worden, welche auch die Vorschriften für eine instrumentelle Bestimmung von Schwermetallgehalten in Böden zusammenfasst (siehe Tab. 1).

**Tab. 1:** Bestimmungsmethoden für die Untersuchung von Schwermetallen in Böden.

Untersuchungsparameter	Verfahrenshinweise	Methode
Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Tl, Zn	AAS	E DIN ISO 11047: 06.95
As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Tl, Zn	ICP-AES (ICP-MS möglich) Berücksichtigung von spektralen Störungen bei hohen Matrixkonzentrationen erforderlich	DIN EN ISO 11885: 04.98
Arsen (As)	ET-AAS  Hydrid-AAS	In Analogie zu E DIN ISO 11047: 06.95  DIN EN ISO 11969: 11.96
Quecksilber (Hg)	AAS-Kaltdampftechnik Bei der Probenvorbehandlung darf die Trocknungstemperatur 40°C nicht überschreiten	DIN EN 1483: 08.97 Reduktion mit Zinn(II)-chlorid oder NaBH <sub>4</sub>

Den analytischen Ansatzpunkt für einen quantitativen Nachweis von Quecksilberkonzentrationen in Böden stellt die Kaltdampf- (Cold Vapour, CV) Technik in Verbindung mit der Atomabsorptions-Spektrometrie dar. Der Einsatz handelsüblicher apparativer Komponenten für die Dampferzeugung (Fließ-Injektion, FI) und die automatisierte Zuführung von

Reaktanden garantieren unter Verwendung der durch den Hersteller empfohlenen Messbedingungen ein ausreichend sensitives Verfahren mit einer hohen Reproduzierbarkeit und Präzision für eine Quecksilberbestimmung im Spurenbereich ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) zur Erfassung lokaler Kontaminationsquellen. Flächendeckende Aussagen über die Verteilung von Hg in Böden und die Ermittlung natürlicher Hintergrundwerte ( $< 100 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) lassen sich mit den Vorgaben eines Standardverfahrens nicht durchführen.

Die für eine einfache und kostenextensive Messung der Quecksilberkonzentration mit der Kaltdampftechnik notwendige Überführung der Feststoffprobe in die fluide Phase (Homogenisierung) reduziert durch den Einfluss der verwendeten Säuren die Signalintensität des Messelements. Hierdurch erfolgt eine weitere Verminderung der Empfindlichkeit des Bestimmungsverfahrens und verhindert die quantitative Erfassung von Quecksilber im Rahmen einer Ultrapurenanalyse.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines neuen, auf der Grundlage der fließinjektorischen Kaltdampfmethode beruhenden atomabsorptionsspektrometrischen Verfahrens (FI-CVAAS) zur Bestimmung von anorganisch gebundenem Quecksilber in Bodenproben unter Berücksichtigung folgender Aspekte:

- a) Steigerung der Sensitivität des Messverfahrens durch Optimierung der beteiligten chemischen und physikalischen Einflussfaktoren.
- b) Beibehaltung der einfachen Systemarchitektur der FI-Technik durch die Verwendung standardisierter Komponenten unter Ausnutzung vorhandener Schnittstellen.
- c) Entwicklung einer an die Anforderungen nach der Homogenisierung von Bodenproben adaptierten Ultrapuren-Methode, welche den unter a) erzielten Qualitätsansprüchen genügt und deren relative Sensitivität im Leistungsspektrum moderner FI-Systeme angeordnet ist (vgl. Kap. 1.7.5, S. 34 und Kap. 5, S. 102).
- d) Verminderung der Quantität der zur Analyse verwendeten umweltgefährdenden Substanzen.

Die bereits vorgestellten Methoden der Fließinjektions-Technik dienen als Leitbild für die Entwicklung eines einfach strukturierten aber dennoch wirksamen Systems für die quanti-



tative Erfassung von Hg(II) im Ultraspurenbereich in organo-mineralischen Matrices (z.B. Bodenproben).

In Kapitel 3 (S. 38 ff) werden die methodischen Grundlagen und Systemanforderungen der FI-Technik eingehend beschrieben. Die Ergebnisse der in Kapitel 4 (S. 48 ff) erarbeiteten Modifikation relevanter Parameter und Entwicklung einer neuen Architektur des Fließinjektions-Systems sind der Diskussionsgegenstand in Kapitel 5 (S. 94 ff). Der anwendungsorientierte Einsatz des entwickelten Analysenverfahrens (Kapitel 6, S. 103 ff) wird anhand von Bodenproben des Projekts Region 10 des Bayerischen Geologischen Landesamts durchgeführt und die erhaltenen Analysenergebnisse für Hg(II) im Rahmen eines gesonderten Abschnitts räumlich dargestellt (Teil II, S. 105 ff). Eine weitere Interpretation der Bodengeochemie ist mit den gewonnenen Daten nicht durchführbar.

### 3 Methodik

#### **Theoretische Grundlagen der Atomabsorptions-Spektrometrie und der Fließinjektions-Technik (FI) für die Optimierung der Messbedingungen von Quecksilber mit der Kaltdampf-Atomabsorptions-Spektrometrie (CVAAS)**

##### 3.1 Grundlagen der Atomabsorptions-Spektrometrie

Das Fundament der Atomabsorption beruht auf der Strahlungsabsorption durch Elektronen thermisch erzeugter Atome im Grundzustand. Die Aufnahme dieser Strahlung erfolgt selektiv, d.h. die der Atomisierungseinrichtung vorgeschaltete Strahlungsquelle (Hohlkathodenlampe oder elektrodenlose Entladungslampe) enthält das zu analysierende Element, dessen Strahlungsspektrum von den quantitativ zu bestimmenden Atomen absorbiert werden kann. Jedes Element besitzt eine im Spektrum enthaltene, spezifische engbandige Wellenlänge (primäre Resonanzwellenlänge), die den Übergang von Elektronen aus dem Grundzustand anregt. Atome, die das Linienspektrum absorbieren, schwächen das einfallende Licht um einen bestimmten Betrag, der ausschließlich vom Analytelement abhängig ist (MATTER, 1995). Die Reduktion der Strahlungsintensität läßt sich durch das Bouguer-Lambert-Beersche-Gesetz mathematisch beschreiben:

$$A = \log I_0/I_D = k * c * d \quad (1.1)$$

Der dekadische Logarithmus des Quotienten der einfallenden Strahlung mit der Ausgangsflußdichte  $I_0$  und der durch Absorption geschwächten Strahlung mit der Restflußdichte  $I_D$ , ist direkt proportional zur Konzentration der absorbierenden Atome  $c$  und der Schichtdicke (Wegstrecke) des durchstrahlten Mediums  $d$  (siehe 1.1). Der Logarithmus der Absorption, die Extinktion  $A$ , stellt die Grundlage für die quantitative Erfassung der Atomabsorption (Messung von Analytgehalten) dar. Diese ist von der Wegstrecke  $d$ , einer Gerätekonstanten, von der gesuchten Konzentration  $c$  des absorbierenden Elements und vom Proportionalitätsfaktor  $k$  (molarer dekadischer Extinktionskoeffizient) abhängig.

Um die Konzentration der Atome eines Elements, das in einer Probe quantitativ bestimmt werden soll, vollständig zu erfassen, muß diese Konzentration äquivalent zur Atomkonzentration im optischen Strahlengang sein. Des weiteren sollte sich die primäre Resonanzwellenlänge der Strahlungsquelle und das Absorptionsprofil der Analytotope nahezu vollstän-

dig überlagern, um den Anteil nicht absorbiertes Strahlung (Streulicht) so gering wie möglich zu halten (BEATY & KERBER, 1992).

### 3.2 Aufbau und Messprinzip eines Atomabsorptions-Spektrometers

Ein Atomabsorptions-Spektrometer besteht im wesentlichen aus drei (siehe Abb. 24) Hauptkomponenten (MATTER, 1995):

1. Strahlungsquelle
2. Atomisierungseinrichtung
3. Opto-elektronisches System

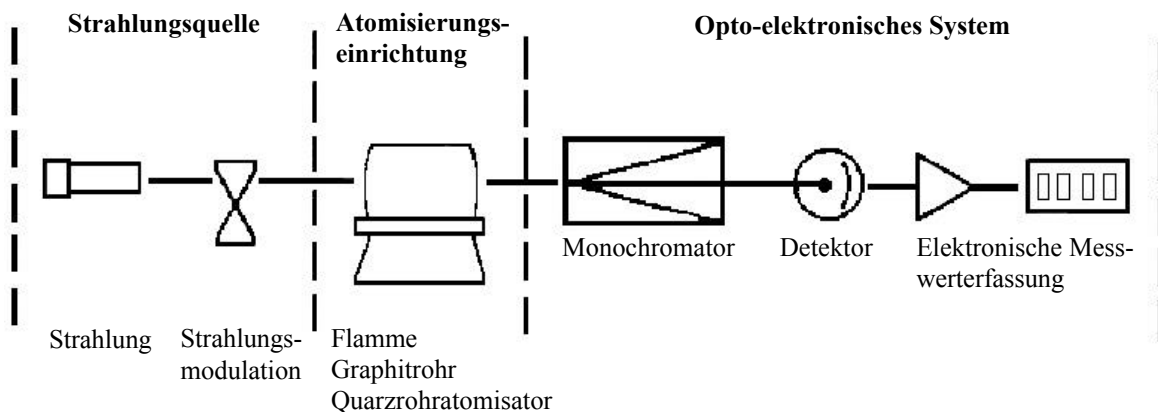


Abb. 24: Hauptkomponenten eines Atomabsorptions-Spektrometers.

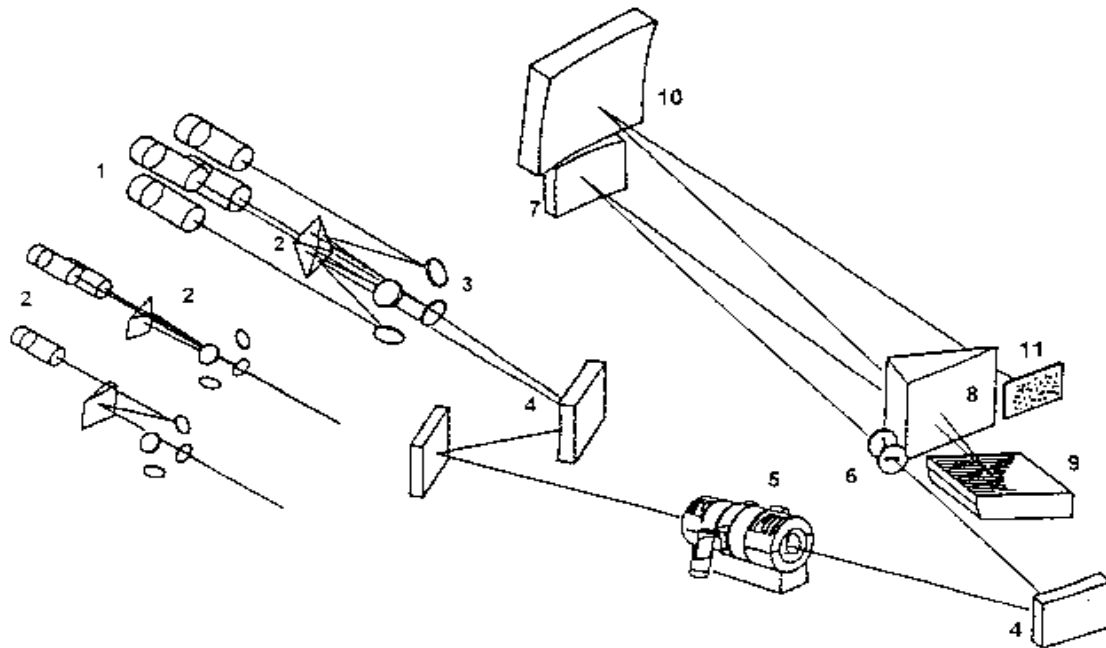
#### 1. Strahlungsquelle

In einer das zu analysierende Element enthaltenden Strahlungsquelle (Hohlkathodenlampe oder elektrodenlose Entladungslampe) werden Atome im Grundzustand dieses Elements durch Energietransfer ionisierter Atome des Lampenfüllgases (Neon oder Argon) oder durch ein Hochfrequenzfeld in einen energiereicheren, angeregten Zustand versetzt. Bei der Rückkehr in den energieärmeren Zustand emittiert dieses Element ein spezifisches Linienspektrum, das die für die Atomabsorption benötigte primäre Resonanzwellenlänge enthält (RADZIUK et al., 1995). Um dieses Emissionsspektrum von der störend wirkenden thermischen Emissionsstrahlung (Kontinuumstrahlung) der Atomisierungseinrichtung abzugrenzen, wird die Strahlungsquelle mechanisch, durch eine rotierende Blende oder elektronisch (abwechselndes Ein- bzw. Ausschalten) moduliert. In den Dunkelphasen wird allein das thermische Spektrum der Atomisierungszelle gemessen und gerätetechnisch ausgesondert

(Emissionskorrektur). Die so modifizierte Strahlung wird schließlich in der Atomisierungszelle fokussiert.

## 2. Atomisierungseinrichtung

Bei der Atomisierung der in der Atomisierungszelle eingebrachten Probe werden freie Analytatomen im Grundzustand durch Zuführung thermischer (laminar bren-



**Abb. 25:** Strahlengang für die simultane Multielement-Atomabsorptions-Spektrometrie (Perkin Elmer SIMAA 6000).  
 (1) Lampenhalter mit 4 Strahlungsquellen, (2, 3) Strahlenvereinigung, (4, 7) Kollimatorspiegel, (5) Graphitrohrfen mit Zeeman-Untergrundkorrektur, (6) Eintrittspaltgruppe, (8) Echelle-Prisma, (9) Echelle-Gitter, (10) Kamera-Spiegel, (11) Halbleiterdetektor.

nende Flamme) oder elektrothermischer Energie (Aufheizen eines Graphitrohres bzw. eines Quarzglasrohres) erzeugt. Das aus der Strahlungsquelle emittierte Photonenpektrum wird von den Analytatomen absorbiert und um einen bestimmten Betrag abgeschwächt. Der Photonenstrahl reduzierter Intensität gelangt schließlich in den opto-elektronischen Bereich des Spektrometers.

## 3. Opto-elektronisches System

Der optische Teil des Systems besteht aus einem Monochromator oder Polychromator, der den aus der Atomisierungszelle durch einen Spalt einfallenden Photonenstrahl dispergiert und die elementspezifische Spektrallinie vom Restspektrum der Strahlung aussondert (siehe Abb. 25).

Die isolierte Spektrallinie gelangt über einen Austrittsspalt in den elektronischen Teil des Systems. Die Dispersion des einfallenden Strahls geschieht mit Hilfe eines reflektiven Körpers, dessen Oberflächen von mechanisch oder holographisch aufgetragenen äquidistanten Ritzungen (bis zu 3000 Ritzungen pro mm) durchsetzt sind (Gittermonochromatoren). Eine hohe Dispersion des elementspezifischen Linienspektrums wird durch eine möglichst hohe Dichte der Ritzungen erreicht. Die wirksame Isolation des ausgesonderten Linienspektrums geschieht mit Hilfe einer geringen spektralen Spaltbreite  $\Delta\lambda$ . Diese ist direkt proportional zur geometrischen Spaltbreite ( $s_a$ ) und zur reziproken Lineardispersion ( $d\lambda/dx$ ), die die Änderung der Wellenlänge des Linienspektrums pro Längeneinheit in der Brennebene des Austrittsspalts beschreibt (siehe 1.2).

$$\Delta\lambda = s_a \cdot (d\lambda/dx) \quad (1.2)$$

Wie die spektrale Spaltbreite sollte auch die reziproke Lineardispersion einen möglichst kleinen Wert annehmen, um den Lichtdurchsatz im Monochromator, der durch die geometrische Spaltbreite bestimmt wird, zu erhöhen (BEATY & KERBER, 1992; RADZIUK et al., 1995).

Der elektronische Teil des opto-elektronischen Systems setzt sich aus einem Detektor, einem Verstärker und der Messwerterfassung zusammen.

Der Detektor (Sekundärelektronenvervielfacher, Photomultiplier) wandelt den aus dem Monochromator austretenden Photonenstrahl der Energie  $h\nu$  linear proportional in elektrische Stromimpulse um. Dazu tritt die Strahlung durch einen Szintillator und erzeugt Lichtblitze, die aus der photoemissiven Kathode Photoelektronen herauslösen. Die Photoelektronen treffen wiederum auf Dynoden oder Halbleiterelemente (Photodioden), die ihrerseits Leitungselektronen erzeugen. Mit steigender Anzahl der Elektronenreflexion erhöht sich die Anzahl der Leitungselektronen an der Anode auf etwa  $10^7$  für jedes Photon. Der auf diese Art generierte Strom wird verstärkt und dessen Signal über die Software des Spektrometers ausgewertet.

### 3.3 Chemisches Verflüchtigen

Die Freisetzung von Quecksilber aus homogenisierten Probenlösungen erfolgt mit dem Fließinjektions-System (FI-System) FIAS 400 von Perkin Elmer (siehe Abb. 26). Hierbei wird eine salzsauere Lösung als Trägermedium (Carrier) für die eigentliche Probenlösung verwendet. Der Fließkreislauf wird über zwei peristaltische Pumpen (P1, P2) aufrecht erhalten, welche die Zu- und Abführung der in PTFE-Schläuchen geförderten fluiden Phasen übernimmt. Ein zweistufiges Injektionsventil (IV) mit einer phasenhomogenisierenden Probenschleife (Volumen: 500  $\mu\text{L}$ ) übernimmt den Einfüllvorgang von Probe und Carrier (Erste Stufe) und deren Injektion (Zweite Stufe) in das angeschlossene Chemifold. In diesem modular konzipierten System, bestehend aus quaderförmigen PTFE-Blöcken mit integrierten Fließkanälen konvergieren die zur Erzeugung dampfförmigen Quecksilbers ( $\text{Hg}^0$ ) notwendigen Reaktionsvorgänge (Präkonzentration des Determinanden, Dispersion beteiligter Lösungen u. Reduktion divalenten Quecksilbers). Der bei Raumtemperatur hohe

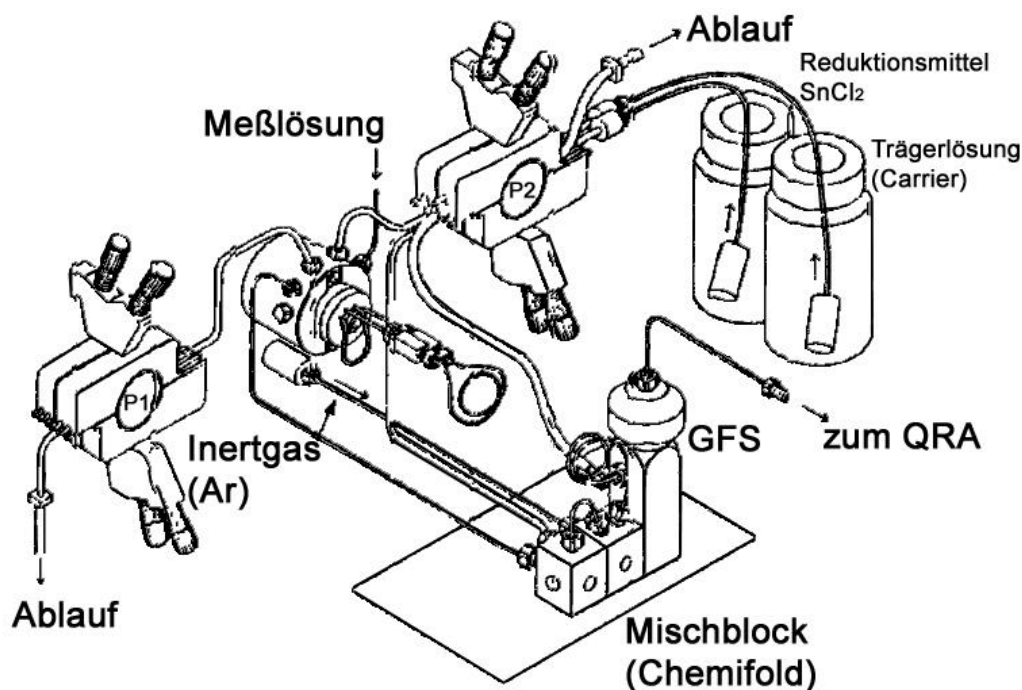


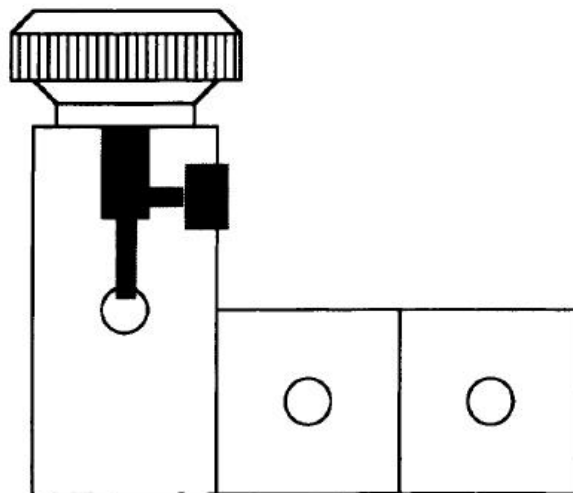
Abb. 26: FI-System FIAS 400 für die Kaltdampf-Atomabsorptions-Spektrometrie (CVAAS).

Dampfdruck von  $\text{Hg}^0$  (vgl. Kap. 1.4.1, S. 3) lässt eine effektive Separation des Messlements von der Restlösung (Matrix) und deren Überführung in die Atomisierungseinrichtung ohne den Einsatz weiterer Prozesselemente erwarten. Das beträchtliche Lösungspotential des Analyten in fluiden Phasen (BRINDLE & ZHENG, 1996) erfordert jedoch den Einsatz einer physikalischen Trennmethode (Stripping) in einem Gas-Flüssigkeits-Separa-

tor (GFS, siehe Abb. 27) unter Verwendung eines inerten gasförmigen Trägermediums (Argon).

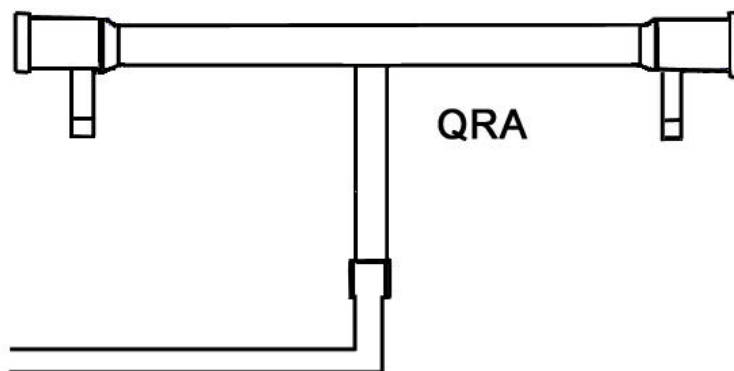
### 3.3.1 Fließinjektions-System für die Vorreduktion von Quecksilber

In regelmäßigen Abständen wird ein kleines Volumen an Probenlösung (500  $\mu\text{L}$ ) in den Carrier eingespeist. Hierbei entsteht ein zeitabhängiges Messsignal, das von der Dispersion der Probenlösung in der Trägerlösung abhängt. Der wesentliche Vorteil der Fließinjektions-Technik liegt im thermodynamischen Ungleichgewicht dieses Systems, d.h. die Messung ist unabhängig von der Gleichgewichtseinstellung zwischen Mess- und Trägerlösungen. Daraus ergibt sich wiederum ein Zeitvorteil bei der Analyse (ASTRÖM, 1992).



**Abb. 27:** Gas-Flüssigkeits-Separator (GFS, Perkin Elmer Typ 2) als matrixabtrennender Bestandteil des verwendeten FI-Systems.

Ein weiterer Vorteil, der daraus entsteht, dass bei Fließinjektions-Systemen nicht auf die Einstellung eines Gleichgewichts gewartet werden muss ist die Möglichkeit, Störungen des Messvorgangs durch „kinetisches Diskriminieren“ zu beseitigen (WELZ, 1997). Hierbei



**Abb. 28:** Standard-Quarzrohratomisator (QRA) in der Kaltdampf-Atomabsorptions-Spektrometrie (Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry, CVAAS). Die Gesamtlänge der Küvette beträgt etwa 17 cm.

wird die Tatsache ausgenutzt, daß die Reduktion des Quecksilbers zum gasförmigen Determinanden (elementares Quecksilber) durch das Reduktionsmittel ( $\text{SnCl}_2$ ) immer die schnellste Reaktion ist. Bevor eine Störreaktion überhaupt in Erscheinung treten kann, ist die Umwandlung des Analytelements von der flüssigen in die gasförmige Phase bereits vollzogen. Diese wird nach der oben angeführten Vorreduktion der Probenlösung mit einem Argongasstrom in die Atomisierungszelle (Quarzrohratomisator, QRA) des Spektrometers weitergeleitet.

### 3.3.2 Atomisierungseinrichtung der Kaltdampf-Atomabsorptions-Spektrometrie (CVAAS)

Die Messung der Absorption optischer Strahlung spezifischer Wellenlänge durch angeregte Hg-Atome im Grundzustand stellt den eigentlichen Messvorgang dar. In einer beheizten Quarzglasküvette (QRA, siehe Abb. 28) treffen die Analytatomene auf die optische engbandige Strahlung einer Hohlkathodenlampe (HKL), welche die für Quecksilber spezifische Resonanzwellenlänge (253,7 nm) aussendet.

Im analytischen Sinn hat die Quarzglasküvette bei der Messung der Absorption von Quecksilberatomen nicht die Bedeutung einer Atomisierungseinrichtung (WELZ, 1997), wie sie bei den Elementen Antimon, Bismut oder Arsen erforderlich ist (Pyrolyse des im Fließinjektions-System generierten Stibans, Bismutans bzw. Arsans). Vielmehr handelt es sich hier um einen Ort mit chemisch inerte Atmosphäre, in dem die durch einen hohen Dampfdruck bereits elementar vorliegenden Quecksilberatome gemessen werden können.

## 3.4 Messapparatur

Als Grundlage für die Optimierung des Elements Quecksilber dient das Atomabsorptions-Spektrometer SIMAA 6000 von Perkin Elmer in Verbindung mit einem Quarzküvetten-einsatz, der den Graphitrohrföfen im Strahlengang substituiert. Weitere Peripheriegeräte stellen der AS 90 FIAS-Autosampler für die Bereitstellung und automatisierte Injektion von Blindwert-, Stamm- (Quecksilber-Standardlösungen) und Referenzstandardlösungen und das zur Vorreduktion von Quecksilber mit Zinn(II)chlorid aus den homogenisierten Messlösungen notwendige Chemifold (Mischblock) mit einer Typ 2 -GFS-Einheit (siehe Abb. 27) von Perkin Elmer dar, deren ausgezeichneter Wirkungsgrad hinsichtlich der Matrixabtrennung des Analyten (BRINDLE & ZHENG, 1996) experimentell bestätigt wurde.



Die eingesetzten Fließwege für den Flüssigkeitstransport stellen farbcodierte PTFE-Schlauchleitungen (Hersteller: Perkin Elmer) dar. Für den Transport der salzsauerer Trägerphasen- und der NaOH-Lösung werden blau-gelb codierte Schläuche mit einem Innendurchmesser von 1,52 mm verwendet und für den Transport der Reduktionsmittellösung rot-weiß codierte Leitungen (Innendurchmesser: 1,14 mm). Der Innendurchmesser der PTFE-Probenkapillare beträgt ca. 0,4 mm.

Die geförderten Volumina wurden während sämtlicher Optimierungsschritte und Analysen mit dem Standard-FI-Computerprogramm von Perkin Elmer gesteuert (siehe Tab. 2). Im Rahmen der physiko-chemischen Optimierungsschritte (vgl. Kap. 4.1, S. 48 u. Kap. 4.2, S. 50) erfolgte lediglich eine Anpassung der Signalintegrationszeit. Die Fließraten betragen:

4 mL\*min<sup>-1</sup> für den Probentransport

10 mL\*min<sup>-1</sup> für den Transport von Trägerphasen- und NaOH-Lösung

6 mL\*min<sup>-1</sup> für den Transport der Reduktionsmittellösung

**Tab. 2:** Fließinjektions-Programm für die Optimierung und Messung von Hg(II). \*Der Zeitparameter während des dritten Programmschritts (Füllen des FI-Systems) stellt den optimierten Endwert der Signalerfassung dar. Die Angaben für die Geschwindigkeit der Pumpen sind empirische Werte.

Programmschritt	Zeit [s]	Pumpe 1	Pumpe 2	Ventilstellung		Signalerfassung
				Füllen	Injektion	
Probentransport	13	100	60	X		
Füllen des FI-Systems	10	100	80	X		
Reaktion u. Signalerfassung	29*	0	120		X	X
Matrixentfernung	1	0	80		X	
Programmstop	1	0	0	X		

### 3.4.1 Optisches System

Das optische System beinhaltet einen Echelle-Polychromator in tetraedrischer Aufstellung.

Brennweite: 500 mm

Gitterdichte: 79 Linien/mm

Wellenlänge: 190-860 nm auf einer zweidimensionalen Focusebene

Spektrale Spaltbreite: 0,7 nm

Reziproke Lineardispersion: 0,1 nm/mm bei 200nm; 0,4 nm/mm bei 800nm

Detektorfläche: 18 cm<sup>2</sup>

Strahlungsquelle: Hohlkathodenlampe mit externer Treibereinheit

Primäre Resonanzwellenlänge: 253,7 nm

Detektor: Solid-State-Detektor mit 61 hochempfindlichen Photodioden

### 3.4.2 Quarzglas-Absorptionsküvette

Den Absorptionsraum für die angeregten Quecksilberatome im Grundzustand stellt eine Rohrküvette aus Quarzglas dar (siehe Abb. 28). Da Quecksilber bereits in Lösung zum Element reduziert und nach dem chemischen Verflüchtigen im atomaren Grundzustand vorliegt, sind keine hohen Heizraten der Küvette erforderlich. Die optimale Temperatur von 150°C des Quarzglasrohres, die in den Versuchen zur Ermittlung der idealen Analysenbedingungen von Quecksilber eingestellt wurde, dient lediglich dazu, ein Kondensieren von Wasserdampf im Absorptionsvolumen zu vermeiden. Die Verwendung der Küvette erfolgte während sämtlicher Versuchsreihen ohne Endkappenfenster aus Quarzglas, um eine Schwächung der detektierten Strahlungsintensität durch rekondensierenden Wasserdampf zu vermeiden.

### 3.4.3 Programmsteuerung

Die Kontrolle sämtlicher Programmparameter (Injektion der Proben-, Bezugs-, Reduktions- und Trägerlösungen in das FI-System, die Pumpensteuerung, die FI- und Autosamplersequenz und die Messung der spezifischen Absorption als flächenintegrierte Extinktion) wurde durch die Perkin Elmer-AA WinLab Software (Version 2.2) gesteuert. Die Messwertausgabe erfolgte über einen 486 DX 4 Personal Computer mit Laserdrucker.

## 3.5 Reagenzien

Die Herstellung aller Stamm- und Bezugslösungen erfolgte unter der Verwendung von ultrapurem Wasser, welches aus einer Milli-Q-Anlage (Leitfähigkeit:  $< 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ) gewonnen wurde.

### 3.5.1 Stammlösungen

Als Stammlösung für die Optimierung des Elements Quecksilber wird aquatische salzsäurere (1%) Quecksilberlösung (Quecksilber(II)chlorid) mit einer Konzentration von 1000

mg/L (Merck, Darmstadt) eingesetzt. Als Referenzmaterial zur Verifizierung der Homogenisierung von Bodenproben und zur Validierung der Messung wurde der Bodenstandard CRM 142 R (Promochem) verwendet. Dieser besitzt eine den zu analysierenden Bodenproben vergleichbare Matrix (leichter sandiger Boden). Die Präparation der Stamm- bzw. Bezugslösungen (siehe unten) erfolgte unmittelbar vor jeder Versuchsreihe.

### 3.5.2 *Bezugslösungen*

Die Trägerlösung für die eigentlichen Messlösung stellt Salzsäure dar. Als Reduktionsmittel für die Vorreduktion des in der Lösung homogenisierten Quecksilbers im zweiwertigen Zustand dient Zinn(II)chlorid in salzsaurer Lösung. Um die Haltbarkeit der Standardlösungen zu verlängern (SINEMUS et al., 1997), wurden sämtliche Standard- und Blindwertlösungen mit einem Oxidationsmittel (Kaliumdichromat/Salpetersäure (0,5%/32,5% [v/v]) und konzentrierter Salpetersäure (65%)) versetzt (jeweils 1mL pro 100 mL Messlösung). Die Konzentrationen der Trägerlösung und des Reduktionsmittels sind Teile des Optimierungsprogramms der Quecksilberbestimmung und werden in Kapitel 4 (S. 48) näher erläutert. Die Herstellung des Reduktionsmittels erfolgte vor jeder Versuchsreihe durch Zugabe der entsprechenden Menge an pulverförmigem Zinn(II)chlorid (Merck, Darmstadt) in die vorher angesetzte salzsauere Lösung entsprechender Konzentration. Für die Präparation der Natriumhydroxidlösung wurden Pellets (Merck, Darmstadt) verwendet. Sämtliche Chemikalien (Säuren und Feststoffe) hatten den geforderten Reinheitsgrad (p.a.).

### 3.5.3 *Spülgas*

Die Spülung des Quarzrohratomisators und des Chemifolds (Mischblock) wurde mit Argon 4.8 durchgeführt.

## 4 Ergebnisse

### **Optimierung relevanter Programmparameter der Kaltdampf-Atomabsorptions-Spektrometrie für die Messung von Quecksilber(II) mit der Fließinjektions-Technik**

#### 4.1 Optimierung der Messperipherie

Vor der eigentlichen Adaption der für die Messung mit der Cold Vapor-Atomabsorptions-Spektrometrie (CVAAS) einflussreichen physikalischen (Gasfluss im Chemifold des FI-Systems, Integrationszeit des Messsignals der Extinktion der optischen Strahlung durch angeregte Quecksilberatome im Grundzustand) und chemischen (Konzentration von Träger- und Reduktionslösung) Kennwerte wurde eine Optimierung der elektromechanischen und optischen Komponenten des Atomabsorptions-Spektrometers SIMAA 6000 (Perkin Elmer) und des Autosampler-/FI-Systems (Perkin Elmer) vorgenommen.

##### 4.1.1 Optimierung des Autosampler-/FI-Systems

###### 1) Autosampler

Die Pipette des Autosamplers wurde hinsichtlich der Position in Relation zu den auf der Oberseite angebrachten Probengefäßen aus Polyethylen und der Eintauchtiefe in die Gefäße optimal eingestellt. Dazu wurde vor jeder Analyse der Arm, der die Pipette aufnimmt mit Hilfe der Software an eine Stelle des Probenträgers gefahren, an der sich kein Probengefäß befindet. Danach erfolgte die Justierung der Pipette durch manuelles Zentrieren in horizontaler Richtung auf diese Position. In gleicher Weise wurde mit der vertikalen Einstellung der Pipette verfahren. Nach Abschluss dieser Einstellungen konnte der Pipettenarm wieder auf seine ursprüngliche Position (Eintauchen in eine Spüllösung aus ultrapurem Wasser) zurückgefahren werden. Die genaue Einstellung auf eine beliebige Position eines Probengefäßes garantiert - durch in der Software fixierte exakte Daten der Koordinaten der Probenbehälter - ein zuverlässiges automatisiertes Ansteuern sämtlicher Koordinaten, an denen sich Probengefäße befinden.

## 2) FI-System

Bei der Erarbeitung der idealen Rahmenbedingungen des FI-Systems stand die Optimierung der Pumpleistung, die Dichtigkeit sämtlicher PTFE-Schlauchverbindungen und die Funktion des Gas-Flüssigkeits-Separators (GFS), der die letzte Stufe des Chemifolds (Mischblock) darstellt, im Vordergrund. Diese Funktionen wurden zu Beginn jeder Analyse erneut kontrolliert.

- i. Die Pumpenfunktion wurde durch Ansaugen der Spüllösung überprüft. Bei zu niedrigem Anpressdruck der Rändelschrauben, welche die Schläuche der einzelnen Zuleitungen (Probenpipette, Trägerlösung und Reduktionslösung) an einen rotierenden Zylinder drücken (vgl. Kap. 3.3, S. 42), geriet das in der Zuleitung geförderte Flüssigkeitsvolumen in ein kontinuierliches Stocken. Diese Mikropulsationen vermindern während einer Analyse die permanente Zuführung eines Flüssigkeitsvolumens an Träger- (Salzsäure) und Reduktionslösung (salzsäure Zinn(II)chloridlösung) und verhindern durch unvollständige Dispersion eine Vorreduktion der homogenisierten Probenlösung bzw. die Messung des Analytgehalts.

Ein zu hoher Anpressdruck hat ein abruptes Stoppen der Rotationsbewegung des Zylinders zur Folge. Die Auswirkungen sind ebenfalls eine ausbleibende Vorreduktion bzw. Erfassung des Determinanden in der Probenlösung.

- ii. Um einen Austritt der Reagenzien während des Pumpvorgangs zu eliminieren, wurden sämtliche Verbindungen vor und nach jeder Arbeitsphase im Labor überprüft. Ein Verlust der geförderten Flüssigkeitsmengen kann sich an Stellen mit hoher Belastung der Schlauchteile (im Bereich der Pumpzylinder), die nur eine Wandstärke von wenigen Millimetern aufweisen, bemerkbar machen. Weitere Schwachstellen im System stellen die Verbindungen der Schläuche zu den einzelnen Anschlüssen an den Mischblöcken des Chemifolds dar.
- iii. Um die gasförmigen Bestandteile der vorreduzierten Probe (leichtflüchtige Probenbestandteile, die das Analytelement enthalten) von der fluiden Matrix (Säuren, Reduktionsmittel und oxidativen Additiven (Kaliumdichromat)) abzutrennen, be-

findet sich am Ende des Chemifolds ein Gas-Flüssigkeits-Separator (GFS). Die Funktionstüchtigkeit kann durch Tropfen der fluiden Phase dahingehend beeinträchtigt werden, dass kleine Volumina die Verbindung zwischen GFS und Quarzrohratomisator durch nicht angepasste Strömungsraten des Trägergases (Argon) oder eine zu hohe Pumpleistung infiltrieren. Dadurch wird die Intensität des Messsignals der integrierten Extinktion stark vermindert. Bei zu hohem Eintrag von kondensierter fluiden Phase ist lediglich ein Basisrauschen zu beobachten.

Die betreffende Zuleitung ist deshalb regelmäßig vor der Analyse überprüft worden, um evtl. vorhandenes Kondensat zu entfernen. Der vom Hersteller empfohlene Papierfiltereinsatz für den Gas-Flüssigkeits-Separator kam aufgrund einer verminderten Durchlässigkeit im Nasszustand nicht zum Einsatz.

#### 4.1.2 Optimierung der Strahlungsquelle

Die Quecksilber-Hohlkathodenlampe ist zu Beginn jeder Analyse hinsichtlich ihrer Strahlungsintensität eingestellt worden, um einen größtmöglichen Lichtdurchsatz des optischen Systems zu erzielen.

Nach dem Einschalten des Spektrometers und einer 45 Minuten andauernden Vorwärmphase zur thermischen Stabilisierung der Hohlkathodenlampe konnte durch manuelle Änderung der Position in horizontaler und vertikaler Richtung die Intensität der Strahlungsemission des vom Detektor als Zählrate registrierten spezifischen Elementspektrums maximiert werden. Die durchschnittliche Zählrate lag bei etwa 650 counts.

## 4.2 Optimierungsschritte für die Messung von Proben im wässrigen Milieu

Die folgenden Optimierungsschritte behandeln die Modifikation des von Perkin Elmer empfohlenen Standard-Programms für die Analyse von Quecksilber mit der FI-Technik. In Tabelle 3 ist dieses Programm zusammengefasst.

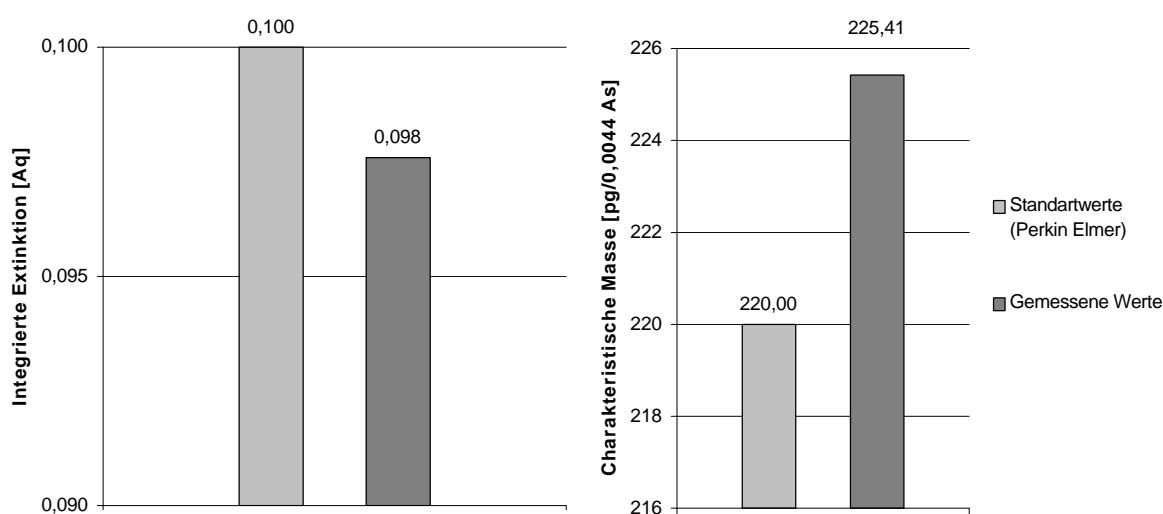
Für die Analyse einer nach diesen Bedingungen präparierten Standardlösung mit einer Konzentration von  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ergibt sich nach BEATY & KERBER (1992) ein Bruttosignal (d.h. ein Messsignal ohne Blindwertkorrektur) von 0,1 Extinktionseinheiten und eine charakteristische Masse von 220 pg.

**Tab. 3:** Standard-Programm von Perkin Elmer (BEATY & KERBER, 1992) für die Analyse von Hg(II) mit der FI-Technik.

Zellentemperatur des Quarzrohratomisators:	100 °C
Gasflussrate im Chemifold des FI-Systems:	40 – 60 mL*min <sup>-1</sup>
Konzentration und Art der Trägerlösung (Carrier):	3 % [v/v]; HCl-Lösung
Konzentration und Art des Reduktionsmittels:	1 % [v/v]; SnCl <sub>2</sub> -Lösung
Konzentration und Art der Lösung, die das Reduktionsmittel und die homogenisierte Probe enthält:	3 % [v/v]; HCl-Lösung

Die Beurteilung der Qualität des erhaltenen Messsignals der integrierten Extinktion (As oder Aq) erfolgte bei sämtlichen Optimierungsschritten über folgende Kriterien:

1. Betrag und Intensität der über eine ideale Messzeit integrierten Bruttosignale wässriger Standardlösungen mit einer Konzentration von 10 µg/L der integrierten Extinktion in Abhängigkeit des zu optimierenden Parameters (Gasfluss, Integrationszeit, Konzentration der Trägerlösungen bzw. Reduktionsmittel- sowie Probenlösungen und Konzentration des Reduktionsmittels). Die ideale Messzeit ergibt sich aus dem Punkt der Abszisse des Peakflächendiagramms, an dem das Extinktionssignal wieder zur Basislinie (As = 0) zurückkehrt.
2. Gestalt der über die Spektrometersoftware dargestellten Messsignale für die integrierte Extinktion des eingestrahlenen Linienspektrums durch Quecksilber-Analytate.



**Abb. 29:** Extinktion (links) und charakteristische Masse (rechts) des Standardverfahrens (PERKIN ELMER, 1992) und die im Labor unter Standardbedingungen gemessenen Werte.

3. Charakteristische Masse des Determinanden, d.h. diejenige Masse des Analytelelements gemessen in Pikogramm die notwendig ist, um ein Extinktionssignal von 0,0044 As oder 1% Absorption zu bewirken (BEATY u. KERBER, 1992).

#### 4.2.1 Analyse von Quecksilber(II) nach Standardvorschrift (Perkin Elmer)

Um die Effizienz des Atomabsorptions-Spektrometers zu überprüfen und eine Basis für die Optimierung der Analyse des Elements Quecksilber zu schaffen, wurde im ersten Untersuchungsschritt nach Standardprozedur verfahren (PERKIN ELMER, 1992). Die Analyse ergab ein flächenintegriertes Bruttosignal von 0,0976 Extinktionseinheiten und eine charakteristische Masse von 225,4 pg Quecksilber. Diese Werte genügen damit den Standardvorgaben (siehe Abb. 29).

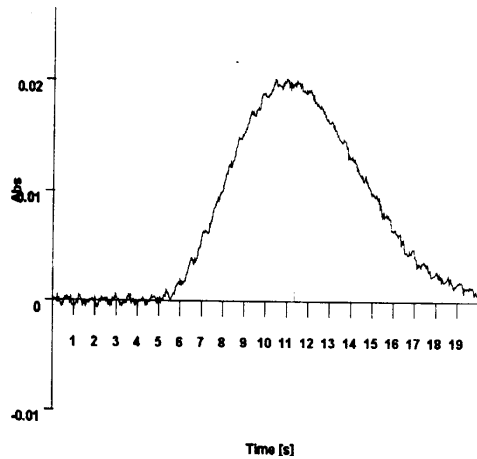
Wichtige Kenngrößen für die Reduktion von Quecksilber(II) im FI-System und die Erfassung des Messsignals stellen Gasfluss (siehe Tab. 3) und Integrationszeit dar. Diese ist im Standardverfahren mit 20 Sekunden festgelegt. Zur weiteren Optimierung der Methode werden diese beiden Einflussgrößen unter Beibehaltung der chemischen Parameter (Konzentrationen der Lösungen, vgl. Tab. 3) im nächsten Arbeitsschritt untersucht.

Die Zelltemperatur des Quarzrohratomisators wurde von 100°C auf 150°C erhöht, um eine Störung der Analysen durch Rekondensation der Messlösung im Chemifold (Reduktion und Abtrennung von  $\text{Hg}^0$ ) und Quarzrohratomisator (Absorptionsvolumen) vollständig auszuschließen.

#### 4.2.2 Gasfluss- und Integrationszeitoptimierung unter Verwendung der chemischen Standardbedingungen

Die Optimierung des Gasflusses wurde in dem von PERKIN ELMER (1992) angegebenen Intervall (40-60  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) untersucht. Die Messung des Bruttoextinktionssignals und die Erfassung der charakteristischen Masse setzt sich für jedes Gasflussmilieu aus drei Messwerten (zwei Replikationsmessungen) zusammen.

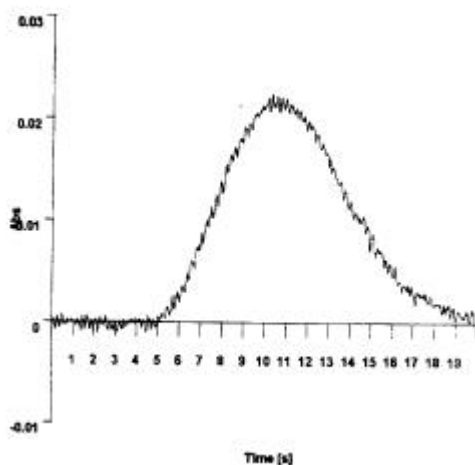




**Abb. 30:** Extinktionssignal von Hg(II). Gasfluss: 40 mL\*min<sup>-1</sup>. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Das Messsignal der 3. Replikationsmessung ist in Abbildung 30 dargestellt. Der Beginn der Erfassung von Absorption spezifischer optischer Strahlung erfolgt etwa sechs Sekunden nach Beginn der quantitativen Erfassung des Quecksilbersignals. Das Maximum der Extinktion wird nach etwa 11,5 Sekunden erreicht und das Signal kehrt nach 20 Sekunden (Ende der eingestellten Integrationszeit) zur Basislinie ( $A_s = 0$ ) zurück.

Das Extinktionssignal (Peak) zeigt durch seine ausgeprägte Symmetrie keinerlei Anzeichen von Drifterscheinungen (ausgelöst durch Gasphasenverschiebungen) während des Messvorgangs der Strahlungsabsorption.



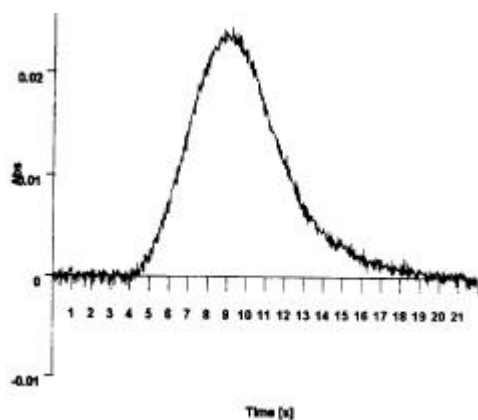
**Abb. 31:** Extinktionssignal von Hg(II). Gasfluss: 50 mL\*min<sup>-1</sup>. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Bei einem Gasfluss von 40 mL\*min<sup>-1</sup> ergab sich ein durchschnittlicher Extinktionswert von 0,1466  $A_s$ , der den Referenzwert von Perkin Elmer um fast 0,5  $A_s$  überschreitet. Die charakteristische Masse betrug 152,1 pg/0,0044  $A_s$  und lag damit etwa 68 pg unter dem angegebenen Niveau für das Standardverfahren.

Das Messsignal der 3. Replikationsmessung ist in Abbildung 30 dargestellt. Der Beginn der Erfassung von Absorption spe-

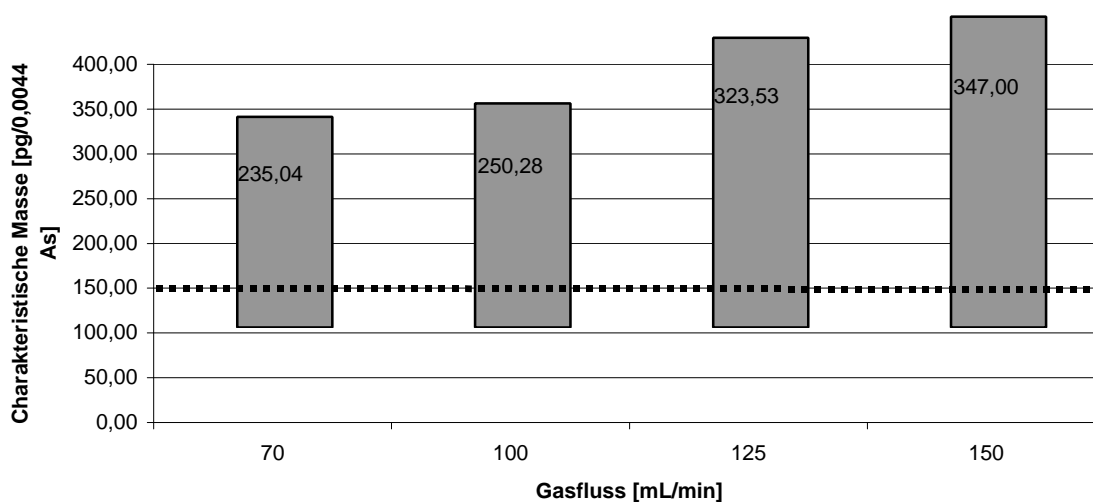
Bei einem Gasfluss von 50 mL\*min<sup>-1</sup> zeigte sich eine leichtere Verbesserung der absoluten Nachweisgrenze (charakteristischen Masse) von durchschnittlich 152,1 pg/0,0044  $A_s$  auf 145,8 pg/0,0044  $A_s$  durch eine durchschnittliche Erhöhung des Bruttosignals (siehe Abb. 31) der integrierten Extinktion um 0,0044 Einheiten ( $[A_s]$ ). Das Maximum des Extinktionssignals lag bei 11 Sekunden und betrug 0,1510 Einheiten. Die Integrationszeit von 20 Sekunden konnte durch Rückkehr des Signals zur Basislinie beibehalten werden.

Der Peak zeigte keinerlei Drifterscheinungen durch Analytatommigration in der Gasphase während des Messvorgangs.



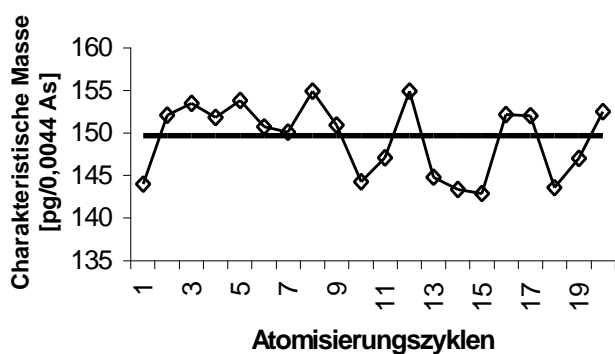
**Abb. 32:** Extinktionssignal von Hg(II). Gasfluss: 60 mL\*min<sup>-1</sup>. Weitere Erläuterung siehe Text.

Eine weitere Erhöhung des Volumensstroms der Gasphase auf 60 mL\*min<sup>-1</sup> erbrachte eine Reduktion der charakteristischen Masse von 145,8 auf 154,9 pg/0,0044 As und eine Verminderung des Bruttosignals der integrierten Extinktion (siehe Abb. 32) von 0,1510 auf 0,1422 Extinktionseinheiten. Das Signal kehrt im Rahmen der Integrationszeit zur Basislinie zurück. Die Peakform weist eine leichte Asymmetrie im Bereich der rechten Linienseite durch Gasdrift auf und deutet, zusammen mit den sich verschlechternden Werten für charakteristische Masse und Bruttoextinktionssignal, auf das Ende des Niveaus des optimalen Gasflusses hin. Für die weiteren Untersuchungen wurde deshalb ein Gasfluss von 50 +/- 5 mL\*min<sup>-1</sup> bei einer Integrationszeit von 20 Sekunden gewählt.



**Abb. 33:** Entwicklung der charakteristischen Masse als Funktion der Gasflussrate. Die intermittierende Linie zeigt das Niveau der absoluten Sensitivität (145,8 pg) für den optimalen Gasfluss (50 mL\*min<sup>-1</sup>) an. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Erhöhte Gasflussraten bewirken eine Drift des Analytelements im Quarzrohratomisator (siehe Abb. 33). Durch eine Anhebung der Strömungsgeschwindigkeit um 100 mL\*min<sup>-1</sup> ergab sich ein Anstieg der charakteristischen Masse um den Faktor 2 relativ zum Medianwert unter optimalen Gasflussbedingungen (50 mL\*min<sup>-1</sup>).



**Abb. 34:** Entwicklung der charakteristischen Masse als Funktion der Anzahl der Atomisierungszyklen. Dargestellt ist der Schwankungsbereich um den Medianwert (149,7 pg/0,0044 As).

Um die Stabilität der Werte für das Signal der integrierten Extinktion und der charakteristischen Masse zu überprüfen, wurde eine Messung ( $n = 20$ ) unter den in diesem Kapitel beschriebenen optimierten Parametern durchgeführt (siehe Abb. 34). Die ausgezogene Linie in Abbildung 34 repräsentiert den Durchschnittswert

der charakteristischen Masse (149,7 pg/0,0044As). Das Maximum und das Minimum der charakteristischen Masse (154,9 bzw. 142,9 pg/0,0044 As) liegt jeweils im 5% -Fehlerintervall des Durchschnittswertes.

Somit ist eine ausreichend gute physikalische Basis für die Optimierung der chemischen Parameter (Konzentrationsmilieu von Träger- u. Messlösung sowie Reduktionsmittelkonzentration) der Analyse von Quecksilber(II) geschaffen worden.

#### 4.2.3 Optimierung der Säurekonzentration der Trägerlösung, der Messlösung und der Reduktionsmittellösung

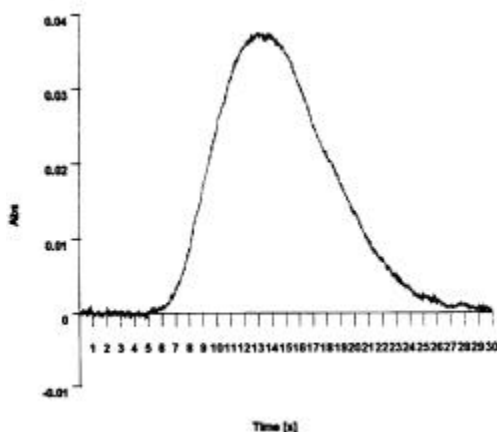
Die Optimierung der chemischen Parameter des analytischen Verfahrens für die quantitative Erfassung von Quecksilber(II) ist neben dem idealen physikalischen Milieu (Gasfluss im Fließinjektions-System und Integrationszeit des Messsignals) eine wichtige Voraussetzung für die Empfindlichkeit der Analysenmethodik. Aufgrund der hohen Flüchtigkeit des Elements Quecksilber unter atmosphärischen Bedingungen ist es notwendig, ein Reaktionspotential aufrechtzuerhalten, das eine mögliche Reduktion des Analyten in die elementare ( $\text{Hg}^0$ ) Form (ausgehend von divalentem  $\text{Hg}^{2+}$ ) während der Injektion in das Fließinjektions-System und die Absorptionsküvette verhindert. Dies geschieht durch die Protonenkonzentration salzsaurer Lösungen, welche die o.g. zweiwertige Form von Quecksilber in wässriger Lösung stabilisiert. Sämtliche beteiligte Lösungen müssen die gleiche Säurestärke (Konzentration) aufweisen, um eine homogene Umgebung im Bereich der Injektion und Vorreduktion der Messlösung aufrechtzuerhalten. Zuerst erfolgt die Opti-

mierung der Konzentration der Säurestärken der beteiligten Lösungen unter den gleichen Voraussetzungen der Beurteilung der Messergebnisse (vgl. Kap. 4.2) und anschließend die Ermittlung der idealen Reduktionsmittelkonzentration von Zinn(II)chlorid.

Die Optimierung des Säuremilieus erfolgte im Konzentrationsbereich zwischen 0,5 und 2,5% (v/v). Die Zelltemperatur betrug für alle Messungen 150°C und der Gasvolumenstrom  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Alle Versuchslösungen enthielten das Reduktionsmittel in einer Konzentration von 1% [v/v]. Die Integrationszeit wurde entsprechend der erhaltenen Signalform (Rückkehr des Messsignals zur Basislinie) angepasst.

Säurekonzentration: 2,5 % [v/v]:

Im Bereich dieser Konzentration erwies sich eine Integrationszeit von 30 Sekunden als ausreichend (siehe Abb. 35). Erste Versuche in diesem Milieu ergaben Bruttosignale zwischen 0,33 und 0,38 Extinktionseinheiten (As). Die charakteristische Masse als Maß für die absolute Empfindlichkeit der Messung verringerte sich drastisch von etwa  $146 \text{ pg}/0,0044 \text{ As}$  auf Werte zwischen 59 und  $67 \text{ pg}/0,0044 \text{ As}$  und zeigt somit den positiven



**Abb. 35:** Extinktionssignal von Hg(II) bei einer Säurekonzentration von 2,5%. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Einfluss der Säurestärke auf die Effizienz des Verfahrens.

Um die Stabilität der erhaltenen Werte zu verifizieren, wurde bei jedem Säureniveau eine Messung mit insgesamt 19 Replikationen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt. Dabei dienen die erhaltenen Medianwerte für die integrierte Extinktion [As] und die charakteristische Masse  $\text{pg}/(0,0044 \text{ As})$  als Kriterium für die Qualität des durchgeführten Optimierungsschritts.

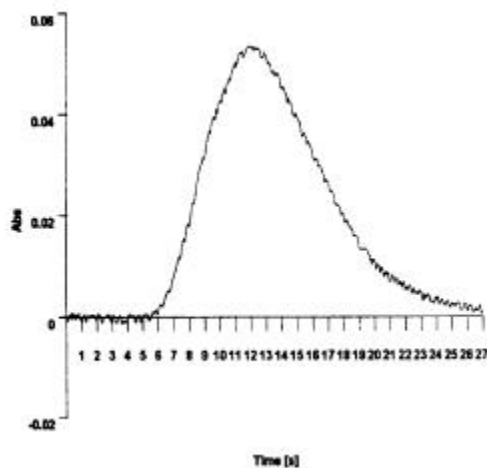
**Tab. 4:** Ergebnisse der Stabilitätsmessung der Methodik mit einer Säurekonzentration von 2,5% [v/v] der beteiligten Lösungen.

Durchschnittswert der integrierten Extinktion [As]	0,3610
Durchschnittswert der charakteristischen Masse [pg/0,0044 As]	60,9
Maximum/Minimum der integrierten Extinktion [As]	0,3755/ 0,3495
Maximum/Minimum der charakteristischen Masse [pg/0,0044 As]	58,6/ 62,9

Die Peakform zeigte nahezu symmetrische Gestalt der Linienflanken und keinen Einfluss der Säurestärke auf die Signalform (asymmetrische Signalverbreiterung).

Säurekonzentration 2,0% [v/v]:

Die ideale Integrationszeit für ein Säuremilieu von 2,0% [v/v] betrug 27 Sekunden. Die integrierte Extinktion verringerte sich auf Werte zwischen 0,42 und 0,48 As und beträgt nahezu das fünffache der Referenzsignalstärke von Perkin Elmer.



**Abb. 36:** Extinktionssignal von Hg(II) bei 2,0% [v/v] Säurekonzentration. Weitere Erläuterung siehe Text.

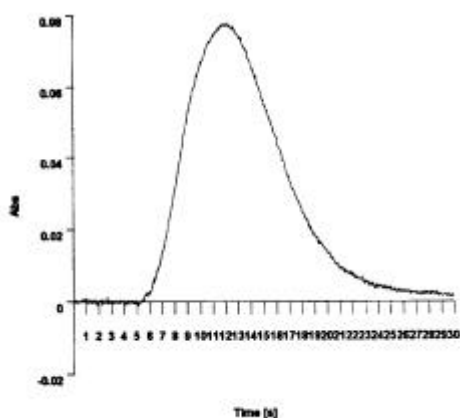
Die charakteristische Masse lag im Intervall zwischen 46 und 52 pg/0,0044 As (d.h. es ist im Vergleich zum Referenzwert von 220 pg/0,0044 As nur noch etwa ein Viertel der Masse des Analyten notwendig, um ein Signal, wie es der Referenzintensität von 0,1 entspricht, zu erhalten).

Die Form des Signals (siehe Abb. 36) zeigt im Vergleich zu dem des vorhergehenden Säuremilieus keinen Einfluss der Säurestärke auf die Peakfläche. Die Ergebnisse dieses Optimierungsschritts sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

**Tab. 5:** Ergebnisse der Stabilitätsmessung der Methodik mit einer Säurekonzentration von 2,0% [v/v] der beteiligten Lösungen.

Durchschnittswert der integrierten Extinktion [As]	0,4730
Durchschnittswert der charakteristischen Masse [pg/0,0044 As]	46,5
Maximum/Minimum der integrierten Extinktion [As]	0,5048/ 0,4504
Maximum/Minimum der charakteristischen Masse [pg/0,0044 As]	43,6/ 48,8

Säurekonzentration 1,5% [v/v]:



**Abb. 37:** Extinktionssignal von Hg(II) bei einer Säurekonzentration von 1,5% [v/v]. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Die optimale Integration bei einer Säurekonzentration von 1,5% [v/v] erfolgte bei 30 Sekunden. Das Bruttosignal erreichte bei der ersten Messung eine Intensität von 0,7487 As und eine charakteristische Masse von 29,4 pg/0,0044 As. Die Effizienz der Analyse nimmt also weiterhin mit abnehmender Säurekonzentration zu.

Die Form des Messsignals (siehe Abb. 37) zeigt wie bei den Signalformen höherer Säurekonzentrationen eine fast symmetrische

Ausbildung des Linienkerns und der Linienflanken. Auffällig ist die glatte Linienform des Signals gegenüber denjenigen der bisher getesteten Säureniveaus. Die geringere Rauigkeit des Linienprofils lässt auf eine raschere Vorreduktion des Analytelements und eine wesentlich gleichförmigere Absorption der Quecksilberatome im Quarzrohratomisator schließen.

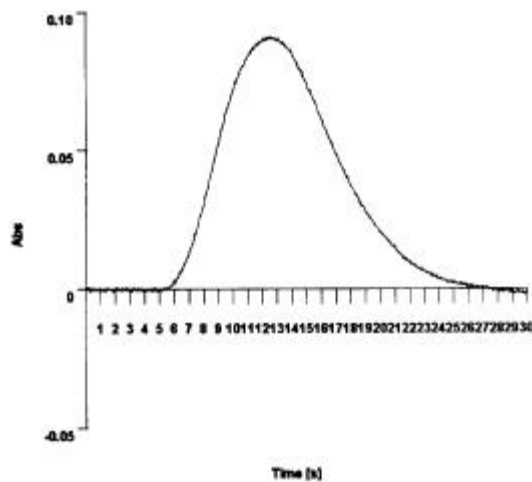
Die Steigerung der absoluten Sensitivität (charakteristische Masse) relativ zum Wert unter optimalen Gasflussbedingungen kann durch eine Halbierung des Säureniveaus um den Faktor 5 gesteigert werden (siehe Tab. 6).

**Tab. 6:** Ergebnisse der Stabilitätsmessung der Methodik mit einer Säurekonzentration von 1,5% der beteiligten Lösungen.

Durchschnittswert der integrierten Extinktion [As]	0,7486
Durchschnittswert der charakteristischen Masse [pg/0,0044 As]	29,4
Maximum/Minimum der integrierten Extinktion [As]	0,7711/ 0,6778
Maximum/Minimum der charakteristischen Masse [pg/0,0044 As]	28,5/ 32,5

Säurekonzentration 1,0% [v/v]:

Bei einem Säureniveau von 1,0% [v/v] erwies sich eine Integrationszeit von 29 Sekunden als optimal. Die Signalintensität der integrierten Extinktion lag bei der Voruntersuchung zwischen 0,82 und 0,84 As. Die charakteristische Masse belief sich auf Werte zwischen 26,0 und 27,0 pg/0,0044 As.



**Abb. 38:** Extinktionssignal von Hg(II) bei einer Säurekonzentration von 1,0% [v/v]. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Die Signalform zeigt im Bereich des Linienkerns und der Linienflügel eine symmetrische Ausbildung. Die Rauigkeit des Profils nimmt gegenüber der des vorhergehenden Optimierungsschritts deutlich sichtbar ab (siehe Abb. 38).

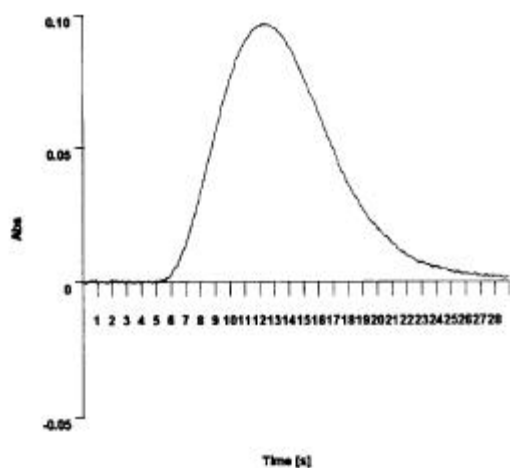
In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Replikationsmessung mit 20-facher Wiederholung des Messvorgangs dargestellt. Die Intensität des Bruttosignals der integrierten Extinktion erreicht damit durchschnittlich das achteinhalbfache derjenigen

des Referenzsignals für die Standardbedingungen nach Perkin Elmer. Bei der charakteristischen Masse sind, gemessen am Referenzwert von 220 pg/0,0044 As, nur noch etwa 12 % der ursprünglichen Masse des Analyten notwendig, um ein Signal mit einer Intensität von 0,0044 As bzw. 1% Absorption zu erzeugen.

**Tab. 7:** Ergebnisse der Stabilitätsmessung der Methodik mit einer Säurekonzentration von 1,0% [v/v] der beteiligten Lösungen.

Durchschnittswert der integrierten Extinktion [As]	0,8450
Durchschnittswert der charakteristischen Masse [pg/0,0044 As]	26,0
Maximum/Minimum der integrierten Extinktion [As]	0,8610/ 0,8222
Maximum/Minimum der charakteristischen Masse [pg/0,0044 As]	25,6/ 26,8

Säurekonzentration 0,5% [v/v]:



**Abb. 39:** Extinktionssignal von Hg(II) bei einer Säurekonzentration von 0,5% [v/v]. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Der letzte Testwert für die Säurestärke der an der Analysenroutine beteiligten Lösungen erbrachte für die Signalintensität (siehe Abb. 39) und die charakteristische Masse keine Verbesserung der absoluten Empfindlichkeit des Verfahrens (siehe Tab. 8). Die Zeit für die optimale Integration der Signalfäche beträgt 29 Sekunden.

Die Symmetrie des erzeugten Signals ist weiterhin als symmetrisch zu bezeichnen. Die Rauigkeit des Linienprofils nimmt weiterhin ab.

Um eine optimale Analyse des Elements Quecksilber durchführen zu können, erwies sich eine Säurekonzentration der beteiligten Lösungen von 1% [v/v] als ideal. Der Verlauf der charakteristischen Masse als Funktion der Säurekonzentration (siehe Abb. 40) zeigt eine Zunahme der absoluten Sensitivität um Faktor 6 relativ zum Ausgangsniveau (3% HCl [v/v]). Eine weitere Verbesserung der Werte von Signalintensität und charakteristischer Masse ist somit nur noch durch eine Variation der Konzentration des Reduktionsmittels (Zinn(II)chlorid) zu erreichen.

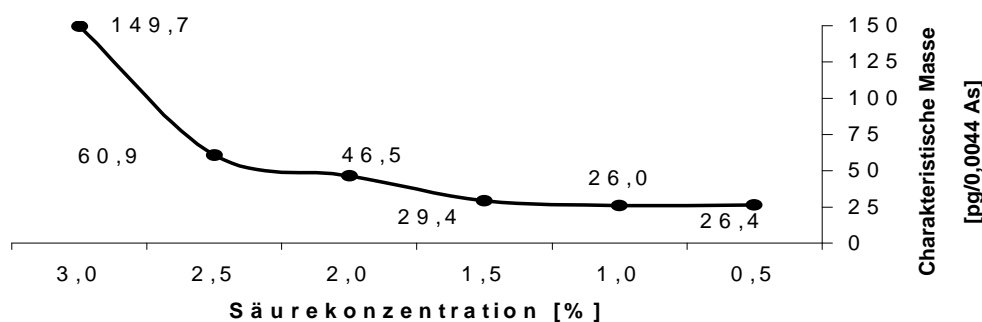


**Tab. 8:** Ergebnisse der Stabilitätsmessung der Methodik mit einer Säurekonzentration von 1,0% [v/v] der beteiligten Lösungen.

Durchschnittswert der integrierten Extinktion [As]	0,8340
Durchschnittswert der charakteristischen Masse [pg/0,0044 As]	26,4
Maximum/Minimum der integrierten Extinktion [As]	0,8687/ 0,7907
Maximum/Minimum der charakteristischen Masse [pg/0,0044 As]	25,3/ 27,8

#### 4.2.4 Optimierung der Konzentration des Reduktionsmittels

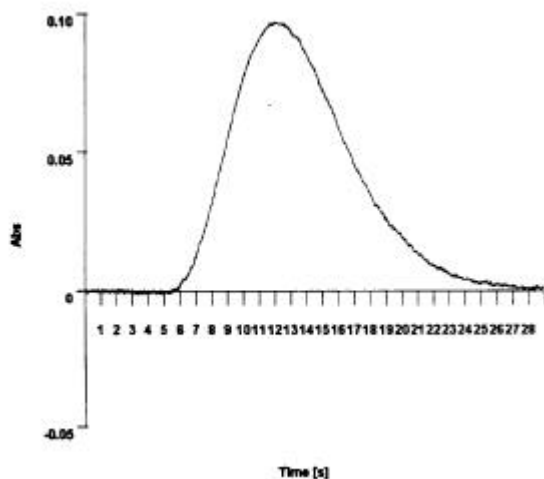
Ausgehend von einer Reduktionsmittelkonzentration von 1% [m/v] (10 g pulverförmiges Zinn(II)chlorid in einem Liter Salzsäurelösung) wird in diesem Kapitel der Einfluss der Lösungskonzentration des Reduktanden auf die Vorreduktion des Analytelements Quecksilber von der zweiwertigen Form ( $\text{Hg}^{2+}$ ) in elementares  $\text{Hg}^0$  untersucht. Hierfür wurde die Konzentration des Reduktionsmittels im Wertebereich zwischen 0,25 und 1,75% [m/v] variiert. Für die Konzentration der salzsauerer Lösung, der Trägerlösung und der Messlösung (wässrige Hg-Standardlösung mit einer Konzentration von  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) wurde der in den

**Abb. 40:** Verlauf der charakteristischen Masse als Funktion der Säurekonzentration. Mit abnehmender Säurekonzentration sinkt die charakteristische Masse für das Messelement Hg(II) um Faktor 6 relativ zum Ausgangsniveau.

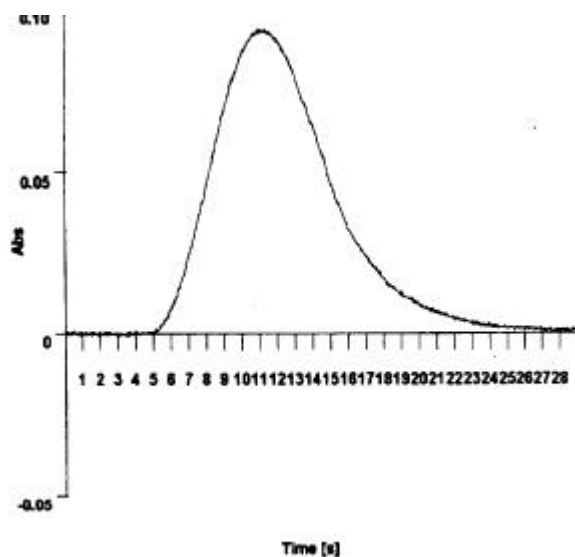
vorangegangenen Untersuchungen ermittelte ideale Wert (1% [v/v]) eingesetzt. Die Integrationszeit betrug 29 Sekunden. Die Darstellung der charakteristischen Masse als Funktion der Reduktionsmittelkonzentration (siehe Abb. 47) zeigt die Entwicklung der absoluten Sensitivität für die durchgeführten Konzentrationsvariationen.

Die Messung des Determinanden wurde für jeden Konzentrationsbereich des Reduktionsmittels mit zwei Wiederholungen durchgeführt um die Güte der Methodik und die Streuung der Signalintensität zu ermitteln. Die Beurteilung erfolgt analog den bereits dargestellten Kriterien (vgl. Kap. 4.2, S. 51 u. 52).

Reduktionsmittelkonzentration 0,75% [m/v]:



**Abb. 41:** Extinktionssignal von Hg(II) bei einer Reduktionsmittelkonzentration von 0,75% [m/v]. Weitere Erläuterungen siehe Text.



**Abb. 42:** Extinktionssignal von Hg(II) bei einer Reduktionsmittelkonzentration von 0,5% [m/v]. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Ausgehend von der Konzentration des Reduktanden in der Standardprozedur (1% [m/v]), erbrachte eine Absenkung auf 0,75% der Ursprungskonzentration eine Verbesserung der durchschnittlichen Signalintensität von 0,8300 auf 0,8755 As. Die charakteristische Masse verringerte sich von durchschnittlich 26,0 auf 25,1 pg/0,0044 As.

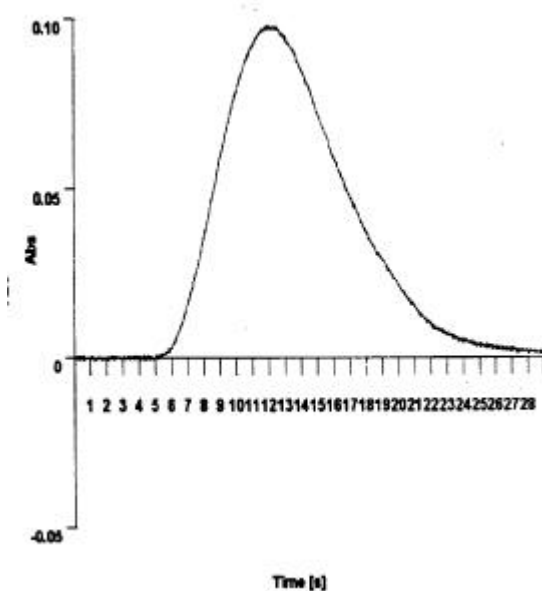
Die Gestalt des Linienprofils der integrierten Extinktion (siehe Abb. 41) zeigte keine Drifterscheinungen (Asymmetrie des Messsignals), ausgelöst durch Migration von Analyt-atomen im Absorptionsraum (Quarzrohratomisator) des Spektrometers (WELZ, 1997). Die Rauigkeit des Profils im Bereich der Linienflanken nimmt dagegen leicht zu. Die Ursache hierfür könnten Gasphaseninterferenzen sein, die durch Dispersion der primären Resonanzwellenlänge aufgrund unvollständig vorreduzierter Analyt-atomene auftreten. Die Störung hat in dieser Dimension (Submikrogrammbereich) jedoch keinerlei Ein-

fluss auf die Qualität der Methodik.

Reduktionsmittelkonzentration 0,5% [m/v]:

Eine Halbierung des Ausgangsniveaus der Reduktionsmittelkonzentration erzeugte im Vergleich zum vorangegangenen Konzentrationsbereich eine leichte Absenkung der Signalintensität von 0,8755 auf 0,8510 As. Die charakteristische Masse stieg um 0,8 auf 25,9 pg/0,0044 As.

Die Form des Linienprofils des erzeugten Signals (siehe Abb. 42) zeigt neben einer unveränderten Rauigkeit eine leichte Verminderung der Halbwertsbreite (Breite des Extinktionssignals bei halber Intensität). Dies lässt vermuten, dass die Reduktion von Hg(II) zu



**Abb. 43:** Extinktionssignal von Hg(II) bei einer Reduktionsmittelkonzentration von 0,25% [m/v]. Weitere Erläuterungen siehe Text.

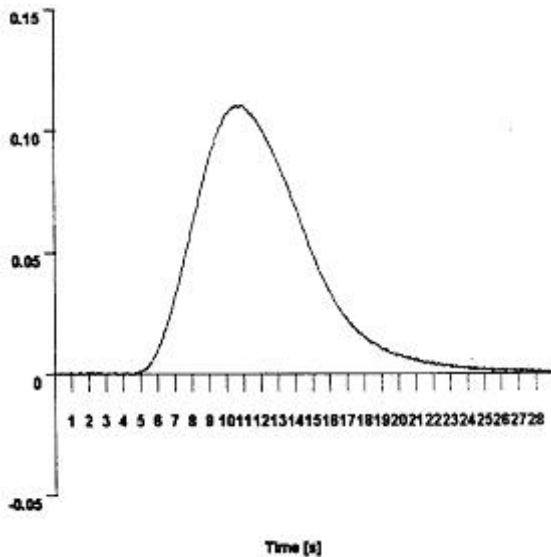
gasförmigem Hg<sup>0</sup> unvollständig verläuft, d.h. die durch Verminderung der Masse des Reduktionsmittels entstandene geringere Konzentration des Reduktanden genügt nicht mehr, um eine vollständige Reduktion des Analytelements zu vollziehen.

Eine weitere Absenkung des Reduktionspotentials erscheint unter analytischen Gesichtspunkten nicht mehr sinnvoll und wird daher nur durchgeführt, um ein Maß für die Absenkung der Signalintensität zu erhalten.

Reduktionsmittelkonzentration 0,25% [m/v]:

Mit dieser Konzentration zeigt die Signalintensität der integrierten Extinktion (siehe Abb. 43) eine deutliche Verminderung von 0,8510 auf 0,7500 As. Die Masse die notwendig ist, um 1% Absorption des in den optischen Strahlengang eingebrachte Analytvolumens zu erzeugen (charakteristische Masse), erhöht sich um 13 % von 25,9 auf 29,3 pg/0,0044 As. Die Rauigkeit des Linienprofils bleibt unverändert, die Halbwertsbreite reduziert sich auch in diesem Konzentrationsmilieu und folgt somit der o.g. Tendenz.

Reduktionsmittelkonzentration 1,25% [m/v]:

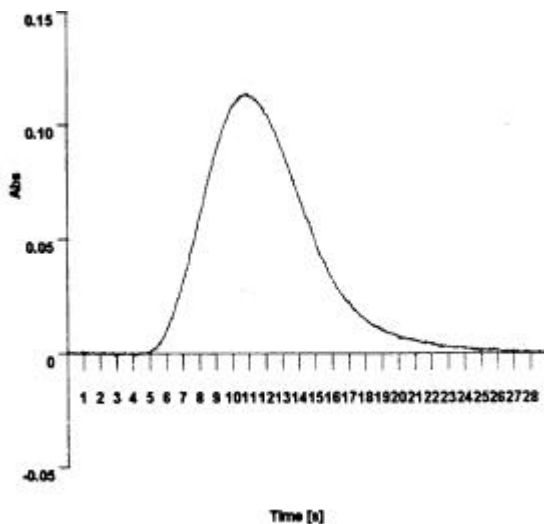


**Abb. 44:** Extinktionssignal von Hg(II) bei einer Reduktionsmittelkonzentration von 1,25% [m/v]. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Eine Erhöhung des ursprünglichen Konzentrationsbereichs (1% [m/v]) um 0,25% äußert sich in einer leichten Absenkung der Signalintensität (siehe Abb. 44) von 0,8300 auf durchschnittlich 0,8260 As und einer Erhöhung der charakteristischen Masse von 26,0 auf 26,6 pg/0,0044 As.

Das Niveau der Rauigkeit des Linienprofils ist mit dem des ursprünglichen Konzentrationsbereichs (1% [m/v]) vergleichbar. Die Form ist symmetrisch und weist keine Anzeichen von Drifterscheinungen auf.

Reduktionsmittelkonzentration 1,5% [m/v]:



**Abb. 45:** Extinktionssignal von Hg(II) bei einer Reduktionsmittelkonzentration von 1,5% [m/v]. Weitere Erläuterungen siehe Text.

In diesem Konzentrationsbereich steigt die Intensität des gemessenen Extinktionssignals (siehe Abb. 45) von 0,8260 auf 0,8390 As. Die charakteristische Masse verringert sich dadurch von 26,6 auf 26,2 pg/0,0044 As.

In Bezug auf Rauigkeit und Signalform ist kein Unterschied zu denjenigen im Konzentrationsbereich zwischen 1,00 und 1,25% [m/v] zu bemerken. Das in Lösung befindliche Reduktionsmittel ist in ausreichender Quantität vorhanden, so dass eine Re-

duktion von Quecksilber(II) problemlos möglich ist. Eine Steigerung der Konzentration des Reduktanden dürfte keine weitere Verbesserung hinsichtlich Signalintensität und charakteristischer Masse bewirken.

Reduktionsmittelkonzentration: 1,75% [m/v]:

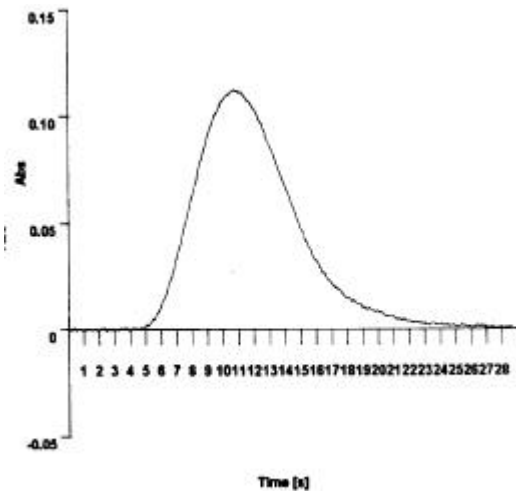


Abb. 46: Extinktionssignal von Hg(II) bei einer Reduktionsmittelkonzentration von 1,75% [m/v]. Weitere Erläuterungen siehe Text

Im Vergleich zum vorhergehenden Konzentrationsmilieu hat eine Steigerung der Konzentration des Reduktionsmittels auf 1,75% [m/v] praktisch keine Auswirkung auf die Intensität des Extinktionssignals (0,8290 As) und die charakteristische Masse (26,5 pg/0,0044 As) von Quecksilber (siehe Abb. 46). Dasselbe gilt für die Gestalt und die Rauigkeit des Linienprofils.

Der optimale Konzentrationbereich des Reduktionsmittels Zinn(II)chlorid liegt im Bereich zwischen 0,5 und 1% des gelösten Reduktanden ([m/v]) in einer salzsauren Lösung mit einer Konzentration von 1% ([v/v]). Dabei wirken sich Schwankungen, wie sie bei der Präparation von Lösungen

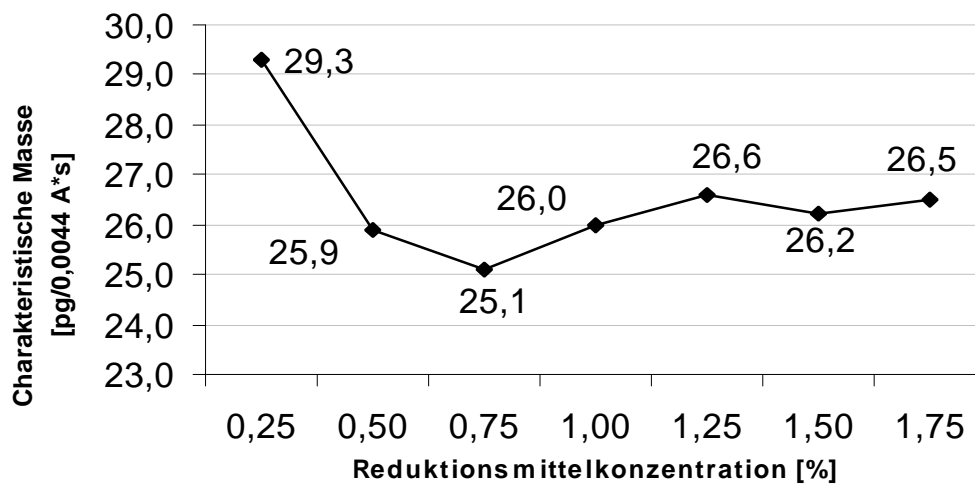


Abb. 47: Verlauf der charakteristischen Masse von Hg(II) als Funktion der Reduktionsmittelkonzentration.

entstehen, auf geringere Lösungskonzentrationen ( $< 0,5\%$  [m/v]) intensiver auf die gemessene Signalintensität und die charakteristische Masse aus, als Konzentrationsabweichungen, die ein Konzentrationsmilieu von 1% überschreiten.

In Abbildung 47 ist die Entwicklung der charakteristischen Masse als Funktion der Reduktionsmittelkonzentration dargestellt. Die Variation der Reduktionsmittelkonzentration zeigt insgesamt einen geringen Einfluss auf die absolute Sensitivität des Verfahrens. Der optimale Wert liegt bei  $0,75\%$  [m/v].

### 4.3 Ermittlung der thermischen Stabilität des optimierten chemischen Milieus

Die idealen chemischen Bedingungen wurden im Kapitel 4.2 (S. 50 ff) ausführlich dargestellt. Die thermische Stabilität der Analytome im optimierten Säure- und Reduk-

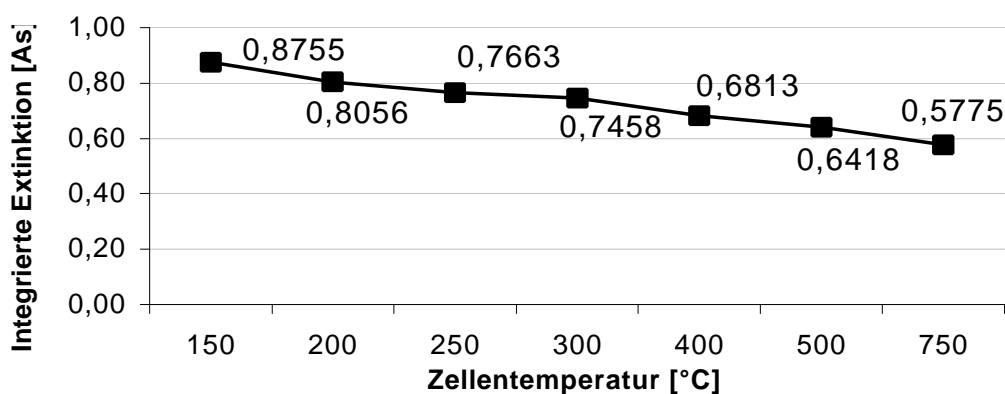


Abb. 48: Integrierte Extinktion von Hg(II) als Funktion der Zellentemperatur des QRA. Weitere Erläuterungen siehe Text.

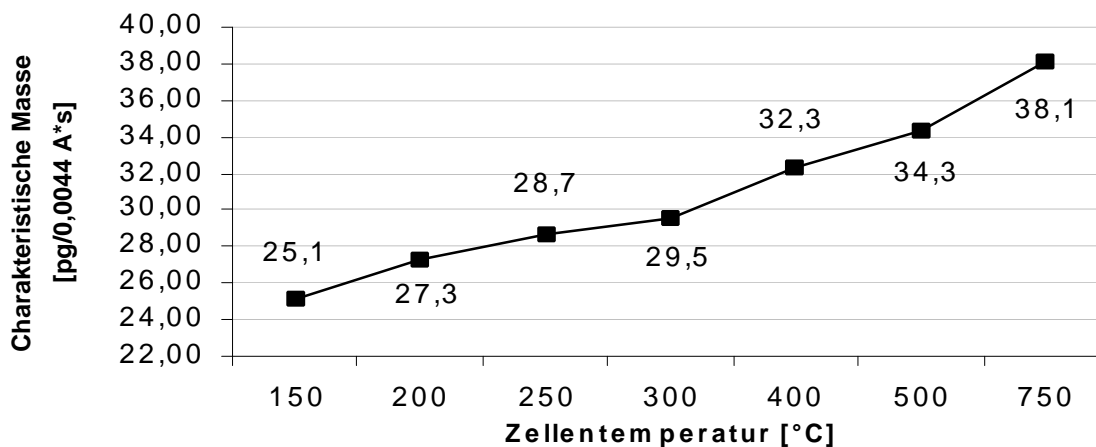


Abb. 49: Charakteristische Masse von Hg(II) als Funktion der Zellentemperatur des QRA. Weitere Erläuterungen siehe Text.

tionsmittelmilieu ist abhängig von der Temperatur der beheizten Absorptionszelle (Quarzrohratomisator). Ein zu hohes thermisches Energieniveau in der Absorptionszelle bedingt die Ionisation (WELZ, 1997) gasförmiger Quecksilberatome im elementaren Zustand, d.h. Elektronen werden aus der Atomhülle des Determinanden entfernt. Der atomare angeregte Zustand (die Grundvoraussetzung für die Atomabsorptions-Spektrometrie) liegt somit nicht mehr vor, d.h. die Absorption optischer Strahlung elementspezifischer Wellenlänge äußert sich in einer abnehmenden Signalintensität.

Um die Abnahme der Intensität des Linienprofils zu ermitteln, wurde die Intensität des Extinktionssignals und der Betrag der charakteristischen Masse als Funktion der Zelltemperatur des Quarzrohratomisators im Temperaturbereich zwischen 150 und 750 °C genauer untersucht. Alle Messungen wurden mit der idealen Säurekonzentration (1% [v/v]) und Reduktionsmittelkonzentration (0,75% [m/v]) durchgeführt.

Die Entwicklung des Linienprofils und der charakteristischen Masse bei unterschiedlichen Temperaturen ist aus den Abbildungen 48 und 49 ersichtlich. Die Signalintensität der integrierten Extinktion unterliegt mit zunehmendem thermischen Energieniveau einer deutlichen, nahezu linearen Reduktion. Die Intensität des ursprünglichen Signals beträgt bei 300 °C etwa 85%, bei 500 °C noch 73% und 66% bei 750 °C.

Die charakteristische Masse nimmt bei 300 °C auf 118%, bei 500 °C auf 137% und bei 750 °C auf 152% des optimalen Milieus zu. Diese Steigerung vollzieht sich ebenso linear wie die Entwicklung der Signalintensität.

#### **4.4 Möglichkeiten der Homogenisierung von Bodenproben**

Das analytische Verfahren für die Gesamt-Quecksilberbestimmung mit der Cold-Vapor-AAS (Kaltdampftechnik in der Atomabsorptions-Spektrometrie, CVAAS) wurde hinsichtlich der Empfindlichkeit in Kapitel 4.2 (S. 50) optimiert. Um die Leistungsfähigkeit der Messtechnik voll ausschöpfen zu können ist eine Methode nötig, die das feststoffförmige Probenmaterial vollständig in eine fluide Phase überführt (homogenisiert), um das Analytelement Quecksilber(II) quantitativ zu erfassen. Verschiedene Verfahren werden auf ihre Effektivität der Homogenisierung überprüft. Hierzu diente ein zertifizierter Bodenstandard (CRM 142 R; leichter sandiger Boden) als Referenzmaterial. Dieses enthält Quecksilber in einer Konzentration von  $67 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ .

#### 4.4.1 Königswasseraufschluss

Dieses Verfahren sieht eine Extraktion des Determinanden Quecksilber mit siedendem Salzsäure/Salpetersäure-Gemisch vor (DIN 38414 Teil 7, 1983). Um die als Feststoff vorliegende Probe in Lösung zu bringen, werden 0,5 g des Bodenstandards in ein zylinderförmiges Gefäß aus teflonbeschichtetem Polyethylen überführt und mit 6 mL 37% HCl (konzentrierte Salzsäure) und 2 mL 65% HNO<sub>3</sub> (konzentrierte Salpetersäure) versetzt (das Mischungsverhältnis HCl : HNO<sub>3</sub> von 3 : 1 wird Königswasser (*aqua regia*) genannt).

Anschließend wird das Gefäß mit Probe und Königswasser verschlossen und auf einer Heizplatte 2 h bei einer Temperatur von 115 °C erhitzt. Nach diesem Schritt kann der abgekühlte Inhalt des Gefäß mit zweimolarer Salpetersäure (50 mL) versetzt und in einen 50-mL-Messkolben filtriert werden (SCHLICHTING et al., 1995). Der oxidative Zusatz des auf diese Art homogenisierten Probenmaterials, der eine Reduktion des zweiwertigen Quecksilbers in die flüchtige elementare Form verhindern soll (SINEMUS, 1997), besteht aus einem Kaliumdichromat/Salpetersäure- (0,5%/32,5% [v/v]) Gemisch und konzentrierter Salpetersäure (65%). Auf 100 mL Probenlösung werden je 1 mL dieser Additive zugegeben (hier: jeweils 0,5 mL).

Analog zu o.g. Verfahren wird der Referenzblindwert hergestellt. Dieser besteht aus den schon beschriebenen Lösungen gleicher Konzentration, mit dem Unterschied, dass kein pulverförmiges Probenmaterial (CRM 142 R) eingebracht wird. Auf diese Weise kann der Analytelementgehalt in den beteiligten Säuren und Additiven ermittelt und eine Kontamination dieser, für den Aufschluss notwendigen Begleitsubstanzen ermittelt werden.

In der praktischen Anwendung erwies sich das Verfahren als nicht effizient genug, um Quecksilber ausreichend bestimmen zu können. Von der zu erwartenden Konzentration von 67 µg·g<sup>-1</sup> wurden lediglich 1,65 µg·g<sup>-1</sup> ermittelt. Der Verlust des Analyten entsteht durch das offene System des Aufschlusses, d.h. während die schwerflüchtigen Bestandteile der Probe (z.B. andere Metalle und Übergangsmetalle) in Lösung bleiben, entweicht das leichtflüchtige Quecksilber beim Öffnen des Aufschlussgefäßes über die gasförmige Phase und trägt somit zum quantitativen Verlust bei. Um dies zu verhindern wird der Aufschluss von Quecksilber zukünftig mit einem geschlossenen Serienextraktorensystem durchgeführt, das einen verlustfreien Aufschluss von Quecksilber(II) aus Verbindungen organomineralischer Matrix (Bodenproben) gewährleistet.



#### 4.4.2 Druckaufschluss mit Salpetersäure und Flußsäure

Dieses Aufschlussverfahren stellt für die Homogenisierung von Gesteins- und Bodenproben die Standardtechnik dar. Bei einem Druck von mehreren Atomsphären und einer Temperatur von 150 °C wird die Feststoffprobe mittels Flußsäure und Salpetersäure homogenisiert und mit Salpetersäure (Konzentration: 5% [v/v]) in Lösung gebracht (Komplexierung der Siliziummatrix von Gesteins- und Bodenproben als Siliziumtetrafluorid).

Diese Methode ist für die Analyse von Gesamt-Quecksilber nur anwendbar, wenn überschüssiges Fluor mit Borsäure ( $B(OH)_3$ ) neutralisiert wird. Nachteilig erweist sich die Erhöhung des ursprüngliche Messvolumens von 50 mL (Verdünnungsfaktor 100) auf etwa 500 mL (durch die geringe Löslichkeit von pulverförmiger Borsäure in Wasser). Eine quantitative Bestimmung ist deshalb nicht mehr möglich, da sich die Masse des Analyten (etwa 2,5 pg) in der Messlösung unterhalb der absoluten Nachweisgrenze des Analyseverfahrens befindet.

#### 4.4.3 Alkalischer Permanganataufschluss

Diese Technik, die Quecksilber mit Kaliumhydroxid (KOH) und Kaliumpermanganat ( $KMnO_4$ ) homogenisiert, wird in der Literatur als wirkungsvollstes Verfahren dargestellt (CHAPMAN & DALE, 1981). Die Anwendbarkeit dieser Methode beschränkt sich allerdings auf leichter lösliche biologische Probenmaterialien (z.B. Urin, Blut, pflanzliches Material) mit einer weniger komplexen Matrix (Begleitsubstanzen der Probe), als der von siliziumhaltigen Bodenproben und findet deshalb keine Anwendung in dieser Arbeit.

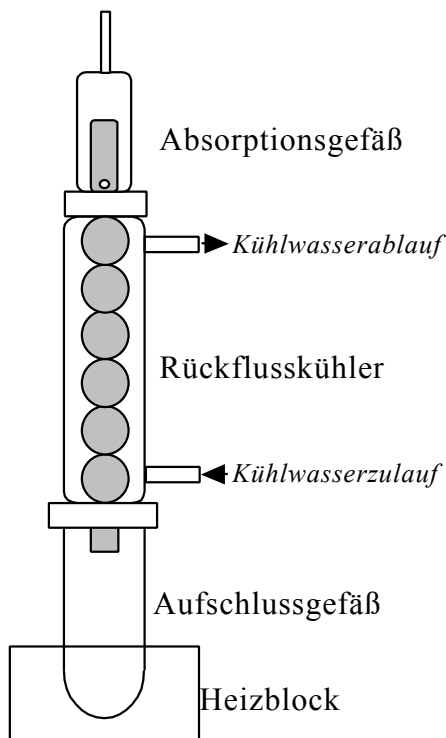
Besonders problematisch ist der Einsatz von Kaliumpermanganat in einem Fließinjektions-System. Die Reduktion zu Braunstein ( $MnO_2$ ) kann zu einem erheblichen Sensitivitätsverlust während der quantitativen Bestimmung von Quecksilber führen. Außerdem bedingt die Bildung von  $MnO_2$  eine potentielle Gefahrenquelle hinsichtlich der Wegbarkeit der Lösungen im Fließinjektions-System durch Ablagerungen an den Wandungen der Schlauchleitungen und Reaktionsblöcke (Chemifold). Die Durchführung zusätzlicher Spülsequenzen zur Reinigung des Systems führen zu einem beträchtlichen analytischen Aufwand.

## 4.5 Messung von Bodenproben nach DIN 38414 T7

### 4.5.1 Erläuterungen



**Abb. 50:** Serienextraktor für den Aufschluss von Bodenproben.



**Abb. 51:** Schematische Darstellung eines dreistufigen Serienextraktors. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Neben den bereits vorgestellten Aufschlüssen zur Vorbereitung von Bodenproben (siehe Kap. 4.4, S. 67) ist der Aufschluss nach DIN 38414 eine speziell an die Anforderungen für die Aufbereitung von schwermetallhaltigen Matrices angepasste Vorschrift, welche im Hinblick auf die Analyse von Quecksilber in Böden unter Verwendung der CVAAS ideale Voraussetzungen bietet. Der geringe Bedarf an beteiligten Reagenzien (Salpeter- und Salzsäure), ein abgeschlossenes System mit einer relativ kleinen Reaktionsoberfläche des beteiligten Aufschlusssystems (Serienextraktor) und eine hohe Variabilität der einzubringenden Stoffmenge (Bodenprobe) ermöglichen eine wirksame Homogenisierung der herzustellenden Proben.

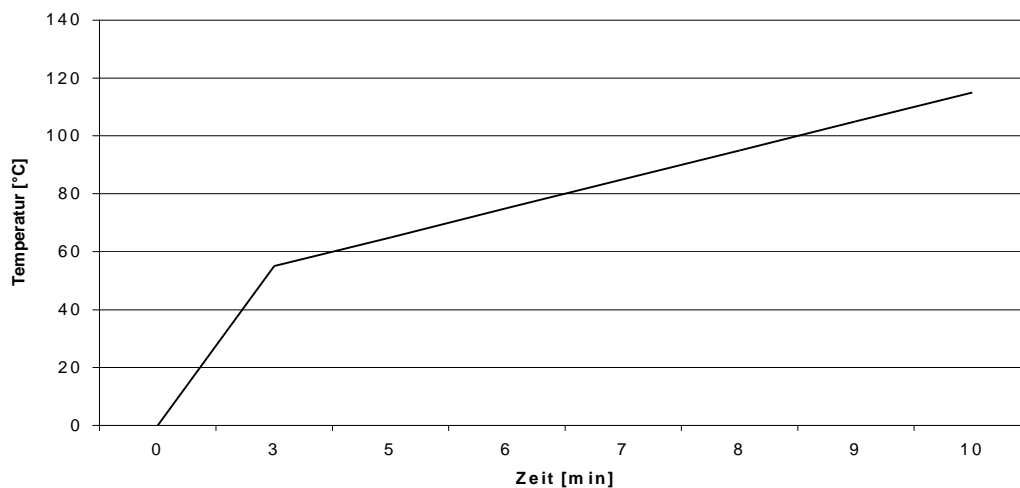
Die effiziente Untersuchung der Quecksilbergehalte von Böden verlangt allerdings eine Modifikation der Vorschrift im Hinblick auf die zu verwendende Stoffmenge. Statt 10 mg werden 500 mg Probensubstanz eingebracht, um ein ausreichendes Messsignal bei konstantem Probenvolumen (100 mL) zu erzielen. Sämtliche beim Aufschluss beteiligten Glasgefäße sind zur Vermeidung von Kontaminationen von Proben- und Blindwertlösungen zusätzlich zur normalen Reinigung mit ultrapurem Wasser einer Behandlung mit warmer konzentrierter Salpetersäure unterzogen worden.

#### 4.5.2 Festphasenextraktion

Der Aufschluss der Bodenproben erfolgt mit Hilfe eines heizbaren dreistufigen Serienextraktors (siehe Abb. 51) nach dem Prinzip der Feststoffextraktion durch Königswasser. Dieses beruht auf dem Herauslösen von in Flüssigkeiten (Säuren) löslichen Bestandteilen aus Feststoffen (Bodenproben) und deren Abtrennung vom Reaktionsgemisch durch die gasförmige Phase.

Die erste Stufe des Extraktors stellt die Reaktionsstufe dar. In einem zylindrischen Aufschlussgefäß befindet sich die zu extrahierende Substanz (mechanisch aufbereitete Bodenprobe) und das für den Aufschlussvorgang notwendige Säuregemisch (21 mL Salzsäure und 7 mL Salpetersäure). In dieser Stufe wird durch Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 115°C die Festphasenextraktion eingeleitet.

Die nächste Sequenz der Extraktion bildet der Rückflusskühler. Dieser besteht aus insgesamt zwei Kompartimenten. Durch den inneren Reaktionsraum steigt das siedende Säuregemisch auf und kondensiert am äußeren Kompartiment (Kühlwasserkreislauf). Die maximale Flussrate des Kühlwasserstroms wurde auf 4 L\*min<sup>-1</sup> eingestellt. Durch den permanent nachfolgenden Dampfstrom wird das Reaktionsgemisch aufgeheizt und bei der eingestellten Siedetemperatur kräftig durchmischt (Wirbelschichteffekt, Soxhletverfahren).



**Abb. 52:** Temperatur-Zeitprogramm der Festphasenextraktion. Die Aufheizphase bis 55°C erfolgt in einem Zeitraum von 3 min. Im Intervall von 55-115°C zeigt der Kurvenverlauf einen kontinuierlichen Anstieg der Extraktionstemperatur.

Die dritte und zugleich letzte Extraktionsstufe stellt das Absorptionsgefäß dar. Die gasförmigen Bestandteile des Reaktionsgemisches werden über die Kinetik des Kühlers in ein

doppelwandiges, mit 10 mL 0,5 molarer Salpetersäure gefülltes Gefäß überführt und in Lösung gebracht. Überschüssiges bei der Extraktion anfallendes nitroses Gas gelangt über ein an der Oberseite des Absorptionsgefäßes angebrachtes Glasrohr aus dem Extraktorensystem.

Die Verbindung zwischen der zweiten und dritten Extraktionsstufe ist mit Klammern gesichert, um einen Verlust der Absorptionsstufe durch Siedeverzug und Blockade des kapillaren Entgasungsrohres während der Aufheizphase (kritischer Temperaturbereich 80–100°C) zu verhindern. Diese wird nach Einsetzen der insgesamt sechs zur Verfügung stehenden Extraktorensysteme in 10°C-Intervallen, beginnend mit einer Temperatur von 55°C eingeleitet (siehe Abb. 52). Die Heizdauer beträgt zwei Stunden und wird über eine geräteinterne Zeitschaltuhr geregelt.

Nach Abkühlen der Serienextraktoren (3 h) wird der Inhalt der Absorptionsgefäße durch die jeweiligen Rückflusskühler in das Reaktionsglas (Aufschlussgefäß) überführt und das Absorptionsgefäß mit 5 mL 0,5 molarer Salpetersäure ins Reaktionsgefäß nachgespült. Der Rückflusskühler wird mit 10 mL Salpetersäure (0,5n) in das Reaktionsglas und der Inhalt dieses Gefäßes in einen 100 mL Messkolben überführt. Der abschließende Schritt ist die Spülung des Aufschlussgefäßes mit Salpetersäure (0,5n).

Der im Messkolben befindlichen Suspension werden jeweils 1 mL konzentrierte Salpetersäure (65%) und ein 1:1 Gemisch [v/v] aus Kaliumdichromat (0,5 % [v/v]) und Salpetersäure (32,5% [v/v]) zugesetzt, das innerhalb des unverdünnten Säuremilieus (16% HCl, 10% HNO<sub>3</sub>) als reduktionshemmendes Reagenz wirkt und einen Verlust von Quecksilber über Austrag in der gasförmigen Phase verhindern soll. Die finalen Säurestärken für Salz- und Salpetersäure nach Auffüllen auf das Endvolumen (100mL) der Messlösung betragen 8 bzw. 5% [v/v].

Nach Absetzen des unlöslichen Anteils der Messlösung gelangt das Reagenz durch einen Membranfilter in ein braunes Glasgefäß, in der die Probe kühl und abgedunkelt aufbewahrt wird.

### 4.5.3 Aufschlussgeräte

Sämtliche Festphasenextraktionen wurden mit einer Schwermetall-Aufschlusstation (behrotest® SMA-ARB) der Firma Behr-Labortechnik, Düsseldorf durchgeführt. Das System besteht aus einem Heizblock mit sechs Probenstellen für Rundbodenaufschlussgläser (Typ SR2, Volumen: 250 mL, Durchmesser: 41,8 mm). Die Temperatursteuerung (20-300°C) erfolgt über eine externe Kontrolleinheit mit integrierter Zeitschaltuhr (Heizzeit: 10-120 Minuten). Die Rundbodenaufschlussgläser sind mit einem thermoplastischen Stabilisierungsring aus korrosionsbeständigem PVDF (Polyvinilidenfluorid)-Kunststoff und einem Normschliff (NS 29) für den Aufsatz der Rückflusskühler (Typ RK 1) ausgestattet. Die verwendeten Absorptionsgefäße (AS 1) weisen ein Volumen von 30 mL auf. Die zur Sicherung der Absorptionsgefäße auf dem Rückflusskühler verwendeten Klammern (aus PTFE bzw. Metall) stammen von der Firma Merck (Darmstadt).

## 4.6 Optimierungsschritte für die Messung von Feststoffproben

Bedingt durch eine relativ zum optimierten Milieu (1% HCl [v/v]) erhöhte Säurekonzentration der Proben nach der Festphasenextraktion (8% HCl [v/v], 5% HNO<sub>3</sub> [v/v]), vgl. Kap. 4.5.2, S. 71), ist eine Untersuchung des Einflusses der Säurematrix auf die Intensität des Messsignals der integrierten Extinktion notwendig. Neben der Signalstärke dient die charakteristische Masse (vgl. Kap. 4.2, S. 52) und die Struktur des Messsignals als Kriterium zur Beurteilung der Qualität des jeweiligen Optimierungsschrittes. In den nachfolgenden Abschnitten wird schrittweise die Modifikation des Verfahrens zur Messung der Quecksilbergehalte von wässrigen Proben vorgestellt, um den Anforderungen für die Messung von Feststoffen (Bodenproben) gerecht zu werden.

### 4.6.1 Validierung der Optimierungs-Messungen

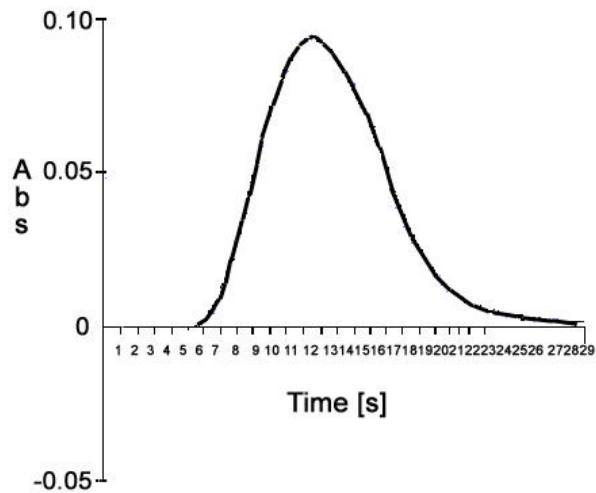
Die Beurteilung der sich ändernden Messbedingungen vor jedem Optimierungsschritt erfolgt anhand der Signalintensität der integrierten Extinktion des Messsignals und der charakteristischen Masse einer Quecksilberstandardlösung (jeweils zwei Replikationsmessungen) mit einer Konzentration von 10 µg·L<sup>-1</sup> in der dem Fortschritt des Optimierungsverfahrens entsprechenden Säurematrix. Hierdurch können potentielle Fehlerquellen durch die wichtigsten Einflussgrößen des Messsystems (Atomisator, optisches System u. Fließin-

jektions-System) sofort korrigiert und die Qualität der Optimierung jederzeit evaluiert werden.

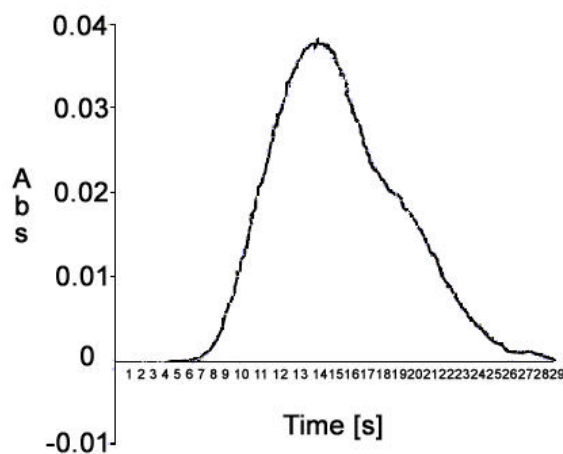
#### 4.6.2 Einfluss der Säurematrix

Die Beurteilung der Auswirkung einer erhöhten Protonenkonzentration, wie sie nach der Festphasenextraktion vorliegt, ist mit einer Quecksilberlösung bekannter Konzentration ( $10 \mu\text{g/L}$ ) in Salzsäurelösung (1% [v/v]; entspricht den optimalen Bedingungen für die Messung wässriger Proben) und einem Gemisch aus Salzsäure und Salpetersäurelösung (8/5% [v/v]) simuliert worden, welche der Konzentration der Extraktionsmatrix nach dem Aufschluss in einem Endvolumen von 100 mL entspricht.

Die nahezu symmetrische Form der Amplitude schließt eine analytelementreduzierende Drift während der Atomisierung von Quecksilber aus. Die Glätte des Profils beweist die kontinuierliche temporäre Strahlungsabsorption der Quecksilberatome im Grundzustand. Die Intensität der integrierten Extinktion (siehe Abb. 53) erreichte unter salzsäuren Bedingungen einen Durchschnittswert von 0,839 und eine charakteristische Masse von 26,2



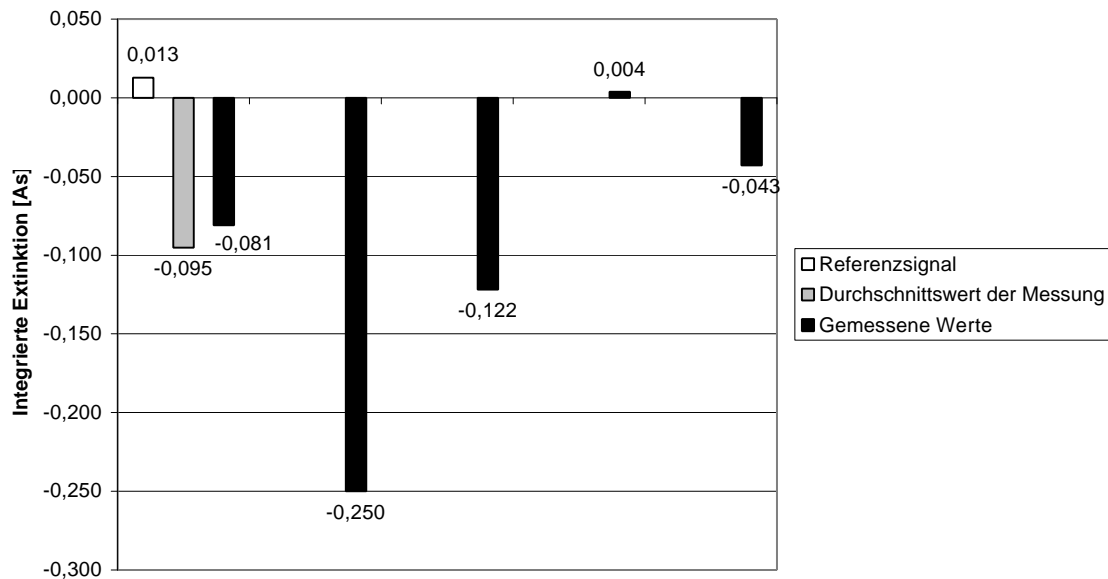
**Abb. 53:** Signal der integrierten Extinktion in einer Säurematrix von 1% ([v/v]) Salzsäure. Weitere Erläuterungen siehe Text.



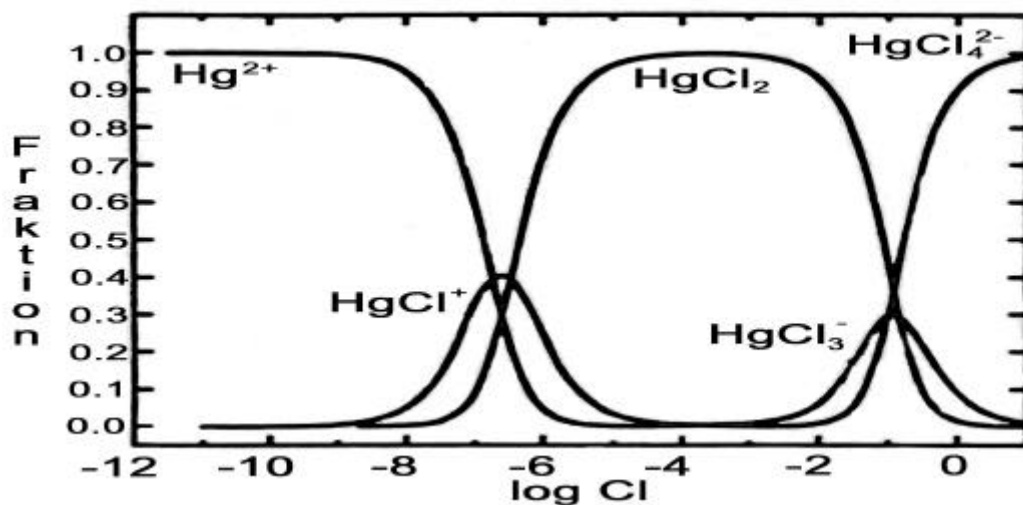
**Abb. 54:** Signal der integrierten Extinktion in einer, den extraktiven Bedingungen entsprechenden Säurematrix. Weitere Erläuterungen siehe Text.

pg/0,0044 As. Das Signal erreicht den Maximalwert bei 12 s und kehrt im Integrationsbereich von insgesamt 29 s wieder zur Basislinie zurück.

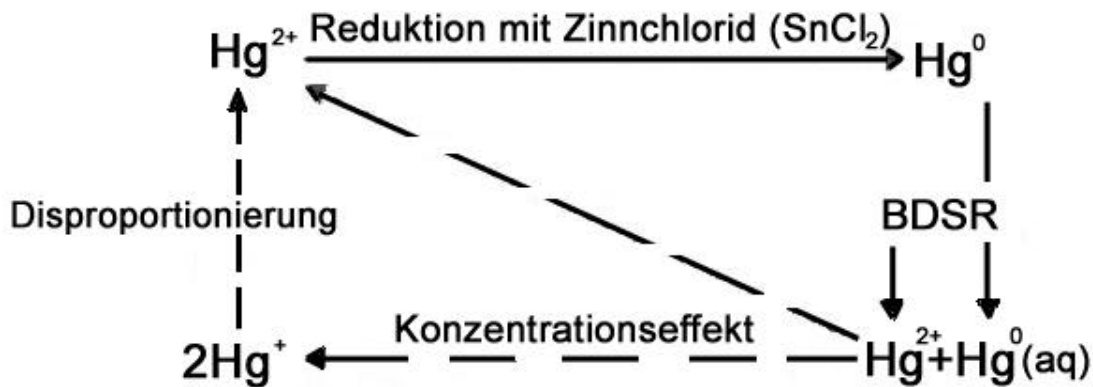
Die analoge zweifache Replikationsmessung desselben Standards in der Extraktions-Säurematrix (8% HCl [v/v], 5% HNO<sub>3</sub> [v/v]) ergab eine Reduktion der Signalsintensität auf 0,342 Extinktionseinheiten und eine charakteristische Masse von 64,3 pg/0,0044 As. Die Amplitude zeigt leichtes Tailing im absteigenden Bereich des Signals (siehe Abb. 54) und



**Abb. 55:** Vergleich der Signalintensitäten eines zertifizierten Bodenstandards in extraktiver Matrix. Weitere Erläuterungen siehe Text.



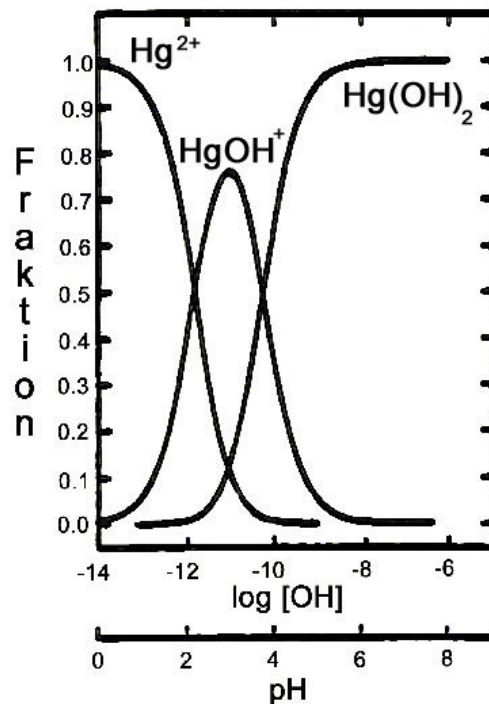
**Abb. 56:** Hg-Speziationen als Funktion der Konzentration von Chlorid-Ionen. Weitere Erläuterungen siehe Text.



**Abb. 57:** Reduktionszyklus von divalentem Quecksilber mit dem BDSR-System. Einwertiges Hg entsteht als Edukt der Konzentrationsverschiebung von  $\text{Hg}^{2+}$ . Ein zusätzlicher Effekt ist die gute Löslichkeit von  $\text{Hg}^0$  in NaOH. Weitere Erläuterungen siehe Text.

lässt zusammen mit der rauen Hyperfeinstruktur des Messprofils auf eine verzögerte Atomisierung und eine Suppression des Extinktionssignals durch eine erhöhte Protonenkonzentration im Quarzrohratomisator (QRA) schließen.

Die Signalreduktion (siehe Abb. 55) und der charakteristische Massenverlust unter extraktiven Bedingungen verhindert eine wirksame Analyse von Quecksilber in anthropogen unbelasteten Bodenproben, welche nur eine Konzentration von  $< 100 \text{ ng/g}$  Trockensubstanz aufweisen (SCHUSTER, 1991). Eine Versuchsmessung eines zertifizierten Bodenstandards (CRM 142 R) mit einer Konzentration von  $67 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  demonstriert die mangelnde Effizienz des Verfahrens. Lediglich ein Messwert erreicht das Konzentrationsniveau des Referenzmaterials. Die übrigen Werte zeichnen sich durch eine starke Streuung (0,004 bis -0,250 Extinktionseinheiten) und eine Verschiebung in ein negatives Konzentrationsmilieu aus. Der Mittelwert aller Versuchsmessungen liefert einen Wert von -0,095 Extinktionseinheiten. Aufgrund dieser Ergebnisse ist eine Betrachtung der elementa-



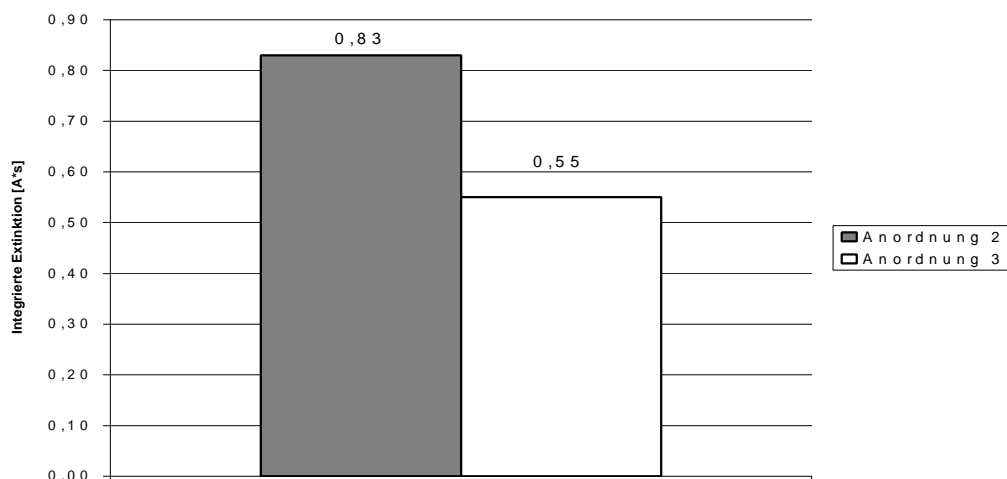
**Abb. 58:** Hg-Speziation als Funktion der Hydroxid-Ionen-Konzentration. Weitere Erläuterungen siehe Text.



ren chemischen Eigenschaften von Quecksilber innerhalb der Untersuchungsbedingungen notwendig, wie sie nach der Extraktion aus der festen Phase (Aufschluss) vorliegen.

#### 4.6.3 Komplexstabilität von Quecksilber

Eine hohe Säurestärke (8% HCl [v/v], 5% HNO<sub>3</sub> [v/v]) nach der Festphasenextraktion verhindert die vollständige Reduktion von divalentem Quecksilber bei der optimierten Konzentration des Reduktionsmittels Zinnchlorid (0,75% [m/v]). Eine Erhöhung des Reduktionspotentials um das 27-fache der optimierten Konzentration der toxischen Substanz wäre theoretisch für eine verlustfreie Analyse notwendig. Um eine zusätzliche Umweltbelastung zu verhindern, wurde ein modifiziertes Verfahren für die Analyse feststoffextrahierter Bodenproben erarbeitet, welches in Kapitel 4.7 vorgestellt wird.



**Abb. 59:** Extinktionssignale der BDSR-Systeme in den Anordnungen 2 (präreduktiv zu Zinn(II)chlorid) und 3 (postreduktiv zu Zinn(II)chlorid). Weitere Erläuterungen siehe Text.

Die vorrangig wichtige chemische Reaktion im Chemifold des Fließinjektions-Systems der CVAAS beruht auf der Reduktion von zweiwertigem Quecksilber ( $\text{Hg}^{2+}$ ) durch das Reduktionsmittel Zinnchlorid zu elementarem  $\text{Hg}^0$ , welches durch einen hohen Dampfdruck ( $1,22 \cdot 10^{-3}$  mm Quecksilbersäule bei  $20^\circ\text{C}$ ) im GFS und die abtrennende Einwirkung (stripping) eines Trägergases (Argon) in die Atomisierungseinrichtung des Spektrometers gelangt. Die relativ zum nasschemisch optimierten Milieu erhöhte Chloridkonzentration nach der Festphasenextraktion bedingt eine Fixierung von  $\text{Hg}(\text{II})$  zu Quecksilber(II)chloro-Verbindungen (siehe Abbn. 56 u. 59). Diese Chlorokomplexe verhindern durch eine hohe Disproportionierungsstabilität (6,62 Mol/L) eine ausreichende Konzentration an divalen-

tem Hg, welches durch Reduktion im Chemifold der CVAAS in elementares Quecksilber ( $\text{Hg}^0$ ) überführt wird.

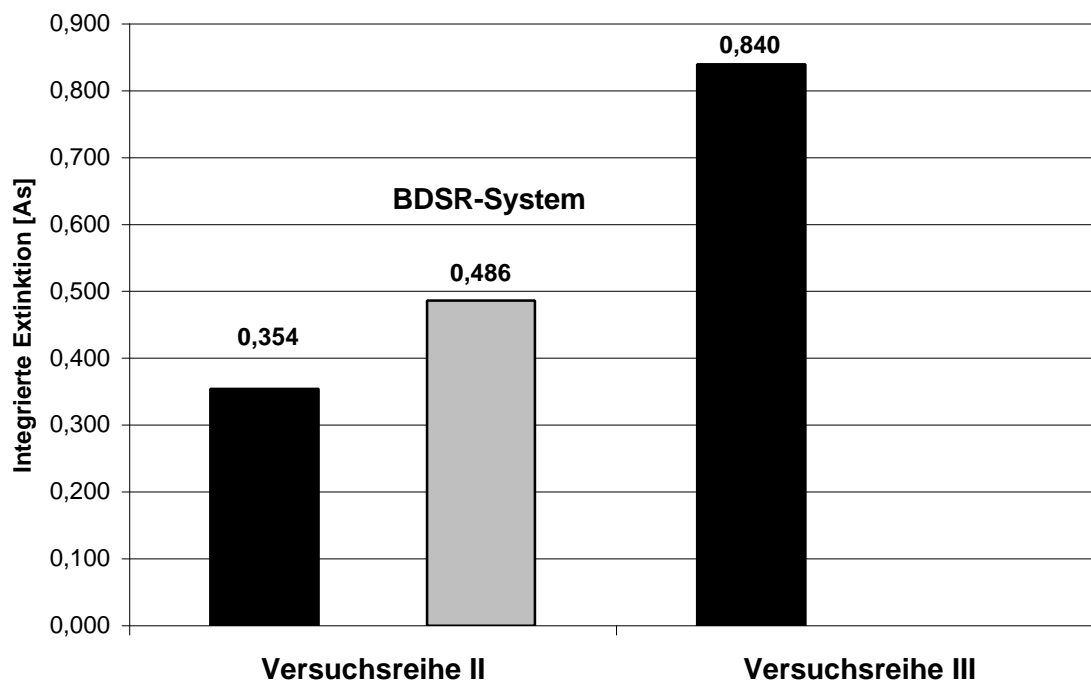
Die Stabilitätsreihenfolge von komplexierten Metallverbindungen wird vorrangig durch kovalente Verbindungen bestimmt. Durch das Prinzip der Koordinationsselektivität treffen diese Metalle eine Auslese bezüglich der Liganden (Reaktionspartner der Metalle in komplexierter oder dissoziierter Form). Dabei hat das Hydroxyl-Ion  $\text{OH}^-$  eine höhere Affinität zu  $\text{Hg(II)}$  als das Chlorid-Ion  $\text{Cl}^-$ .

Der Einfluss einer hohen Chloridionenkonzentration und der damit verbundenen Komplexierung des zweiwertigen Quecksilberions wird durch Zusatz von Hydroxyl-Ionen (als  $\text{NaOH}$ ) entgegengewirkt. Die im Vergleich zu Chlorokomplexen nahezu verdoppelte Stabilität (11,51 Mol/L) der im pH-Wertbereich zwischen 2 und 6 (SCHUSTER, 1991) entstehenden Hydroxokomplexe ( $\text{Hg(OH)}^+$  bzw.  $\text{Hg(OH)}_2$ ) substituiert (siehe Abb. 58) Chloridionen durch Hydroxyl-Ionen und selektiert  $\text{Hg(II)}$  aus wässriger Lösung. Folgende Theorie scheint aufgrund der beteiligten Reaktionspartner im FI-System plausibel:

In wässrigen Systemen befinden sich  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{Hg(II)}$  und  $\text{Hg(I)}$  im Reaktionsgleichgewicht. Unter der donatorensostituierenden und protonenneutralisierenden Reaktion des BDSR-Systems sowie einer Anreicherung von  $\text{Hg}^0$  in  $\text{NaOH}$  (ZHAO & ROCHELLE, 1998) verschiebt sich durch Reduktion von  $\text{Hg(II)}$  zu  $\text{Hg}^0$  durch Zinn(II)chlorid das Reaktionsgleichgewicht  $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^0 + \text{Hg}^{2+}$  auf die linke Seite und es entsteht  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Da einwertige Quecksilberionen nur eine mäßige Stabilität gegenüber Disproportionierung aufweisen und sich die Aktivität zweiwertiger Quecksilberionen durch fortschreitende Selektion durch BDSR aus der Lösung und Anreicherung von  $\text{Hg}_2^{2+}$  bzw.  $\text{Hg}^0$  im Reaktionssystem nachfolgend erhöht, verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht  $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^0 + \text{Hg}^{2+}$  zur linken Seite.

Dieser Zyklus läuft unter ständiger Zunahme des pH-Wertes ab, bis sich keine Quecksilberatome mehr in Lösung befinden. Das ursprüngliche Reduktionsmittel Zinnchlorid dient als Prä- bzw. Post-Reduktionsreagenz, wenn das pH-Stabilitätsfeld von  $\text{Hg(OH)}^+$  (2,2 bis 3,8) unter- bzw. überschritten wird. Überschüssiges Chlorid wird durch die Reaktion mit Na-Ionen als dissoziiertes Na-Salz ionogen in Lösung gehalten. Einen Überblick über die Gesamtheit der ablaufenden Reaktionen gibt Abbildung 57.

Die quantitative Evaluation der beschriebenen chemischen Vorgänge ist mit einer Quecksilber-Standardlösung (Konzentration:  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) durchgeführt worden. Zuerst erfolgte die Messung in einer Säurematrix, wie sie dem optimierten Verfahren für wässrige Proben entspricht (HCl, 1% [v/v]). Die Versuchsreihen zwei und drei ermitteln die Ergebnisse der Standardmessung mit einer festphasenextraktiven Säurematrix von jeweils 5% ([v/v]) sal-



**Abb. 60:** Ergebnisse der Reduktionswirkung von  $\text{SnCl}_2$  (Versuchsreihe II) und der Kombination aus herkömmlicher Reduktion in Kombination mit dem BDSR-System (NaOH, Versuchsreihe III), welches eine höhere relative Signalausbeute als das Standardreduktionsmittel Zinn(II)chlorid bewirkt. Weitere Erläuterungen siehe Text.

petersaurer und 8% ([v/v]) salzsaurer Lösung ohne (Versuchsreihe 2) und mit Zusatz von Natriumhydroxid (NaOH, 6% [v/v]). Den Messergebnissen jeder Versuchsreihe liegen jeweils zwei Replikationsmessungen zugrunde. Die optimierten Werte der für eine Säurematrix nach der Festphasenextraktion effizienten NaOH-Konzentration und der modifizierte Systemaufbau des Chemifolds werden in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben.

Versuchsreihe I:

Die integrierte Extinktion eines wässrigen salzsaurer (HCl, 1% [v/v]) Quecksilberstandards ergab einen Durchschnittswert von 0,839 As und eine charakteristische Masse von  $26,2 \text{ pg}/0,0044 \text{ As}$ . Der Messintervall der Extinktionswerte lag zwischen 0,8283 und 0,8494 As.

#### Versuchsreihe II:

Die flächenintegrierte Messung eines Quecksilberstandards in der festphasenextraktiven Säurematrix reduzierte die Intensität der Amplitude auf 0,3564 und steigerte die charakteristische Masse um 35,5 auf 61,7 pg/0,0044 As.

#### Versuchsreihe III:

Die Injektion einer Natriumhydroxidlösung (6%, [v/v]) mit einer festphasenextraktiven Säurematrix steigerte den Wert der integrierten Extinktion und der charakteristischen Masse (relativ zu Versuchsreihe II) um den Faktor 2,3. Die erzielten Durchschnittswerte ergaben für die integrierte Extinktion 0,84 As und die charakteristische Masse 26,2 pg/0,0044 As. Der Messbereich der Amplitude lag zwischen 0,825 und 0,851 flächenintegrierter Extinktionseinheiten.

In Abbildung 60 sind die Ergebnisse der Versuchsreihen II (links) und III (rechts) und der relative Anteil der Reduktionswirkung von Zinnchlorid und der Kombination von SnCl<sub>2</sub> mit NaOH (graugefärbter Balken) dargestellt. Das Reduktionsverfahren mit NaOH als substituierende Donatorenquelle für die Fixierung von Hg(II) in Hydroxokomplexen und als Protonenpuffer wird zur Simplifizierung der Beschreibung im fortlaufendem Text als BDSR-System (**B**uffering **D**onator **S**ubstituting **R**eagent) bezeichnet.

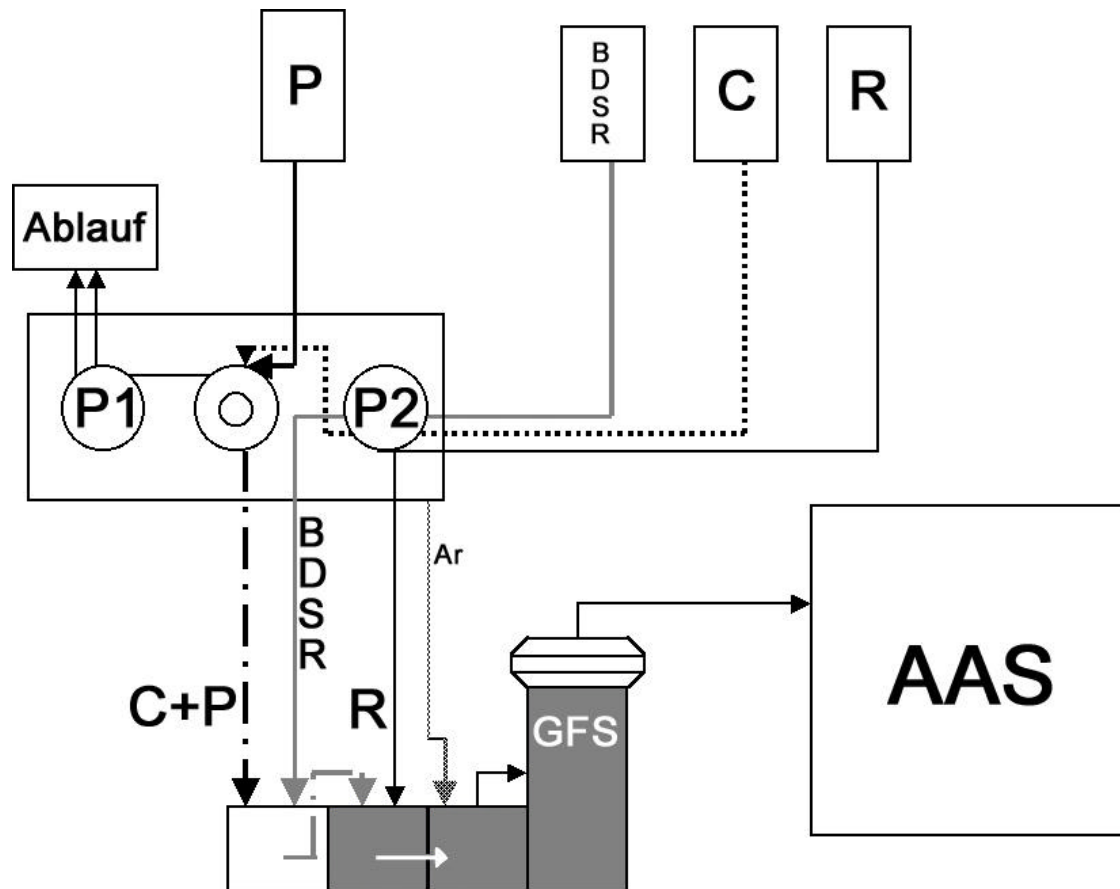
### 4.7 Modifikation der FI-Anordnung

Die Verwendung des BDSR-Systems zur Reduktion von ionarem zweiwertigem zu elementarem Quecksilber erfordert eine Veränderung des Fließinjektions-Systems um die Verwendung von NaOH in den automatisierten Ablauf der Analyse zu integrieren. Die quantitative Evaluierung der Systemarchitekturen (2. u. 3.) erfolgte mit einer festphasenextraktiv behandelten Messlösung (Hg-Konzentration: 10 µg·L<sup>-1</sup>) und einer BDSR-Konzentration von 6% NaOH ([v/v]). Es ergeben sich theoretisch drei verschiedene Schnittstellen, an denen das BDSR-System in die Fließwege des Standardsystems eingreifen kann:

1. Kapillarweg des Probenautomaten vor dem Mischventil des FI-Systems
2. Vorschalten eines zusätzlichen Mischblocks im Chemifold und Anbindung des Fließweges des BDSR-Systems **vor** dem Reduktionsmittel Zinnchlorid
3. Vorschalten eines zusätzlichen Mischblocks im Chemifold und Anbindung des Fließweges des BDSR-Systems **nach** dem Reduktionsmittel Zinnchlorid

Zu 1.: Die Injektion des BDSR-Systems vor dem Mischventil des FI-Systems konnte in der Praxis nicht durchgeführt werden, da die Pumprate des Probenautomaten nur für ein kleines Volumen an Flüssigkeit (1000  $\mu\text{L}$ ) ausgelegt ist und sich der Durchmesser des Fließwegs der verwendeten Verschlauchung für den Transport der BDSR-Lösung um etwa den Faktor 3 relativ zur Probenkapillare unterscheidet. Dadurch ist ein Transport eines ausreichenden Volumenstroms an Natriumhydroxid-Lösung durch die Pumpleistung des Probenautomaten nicht möglich. Eine Separation der motorischen Fließwege durch Anbindung des Transports des BDSR-Systems an Pumpe 2 der FI-Apparatur unter Beibehaltung der Schnittstelle reduziert - durch die um 300% höhere Förderrate dieser Pumpe- bzw. verhindert das Einbringen des verwendeten Probenvolumens (500 $\mu\text{L}$ ) und somit eine effiziente Messung der integrierten Extinktion.

Zu 2.: Diese Anordnung gewährleistete die wirksame Funktion des BDSR-Systems (vgl. Kap. 4.7.2). Die Verschlauchung und Anbindung an das Chemifold-Standardsystem erfolgt über normierte, für die Zuführung der Trägerlösung (Carrier: HCl, 1% [v/v]) und des Standard-Reduktionsmittels Zinnchlorid bereits verwendete Schlauch- und Pumpensysteme (peristaltische Pumpe 2 (P2) des FI-Systems). Somit bleibt der programmatische Ablauf des Standard-FI-Systems und die herkömmliche Pumpleistung unbeeinflusst und garantiert einen äquivolumetrischen Transport aller verwendeten Lösungen (Träger-, Standardreduktions- u. BDSR-Lösung). Die Referenzmessung (siehe Abb. 59) ergab für eine Lösung mit einer Quecksilberkonzentration ein Extinktionssignal von 0,83 As. Diese Anordnung (siehe Abb. 61) reflektiert physisch den chemischen Ablauf aller Reaktionsvorgänge:



**Abb. 61:** Systemarchitektur des verwendeten FI-Systems. P: Probe, BDSR (siehe Text), C: Carrier (Transportphase), R: Reduktionsmittel, P1: Peristaltikpumpe 1, P2: Peristaltikpumpe 2, Ar: Argon, GFS: Gas-Flüssigkeits-Separator, AAS: Atomabsorptions-Spektrometer. Weitere Erläuterungen siehe Text. Die dunkelgrauen Komponenten bilden das FI-Standardchemifold.

- a. Die festphasenextrahierte Probe im stark saueren Milieu gelangt zusammen mit der Träger-Lösung in den ersten Mischblock (Zusatzblock relativ zum Standard-System) und wird dort über das BDSR-System reduziert (vgl. Kap. 4.7.1). Gleichzeitig steigt der pH-Wert der Träger-/Probenlösung an.
- b. Nach Ablauf der Reduktion gelangt das gepufferte Reaktionsgemisch in den zweiten Mischblock. Hier werden noch vorhandene zweiwertige Quecksilberatome zu elementarem dampfförmigem Hg reduziert (Standardreduktionsmittel Zinn(II)chlorid).
- c. Im dritten und letzten Mischblock wird die Probenlösung einer Durchmischung in einer spiralförmigen Kapillare unterzogen, mit dem Trägergas (Argon) durchmischt und dem Gas-Flüssigkeits-Separator (GFS) zugeführt, der die flüssige Phase des Reaktionsgemisches und die gasförmigen Anteile (elementares

Quecksilber, nitrose Gase) trennt. Von hier aus gelangen die dampfförmigen Hg-Atome über eine Kapillare in die Atomisierungseinrichtung (Quarzrohratomisator) des Atomabsorptions-Spektrometers.

Zu 3.: Die Reduktionswirkung des BDSR-Systems in postinjektiver Anordnung relativ zum Standard-Reduktionsmittel Zinnchlorid zeigte eine Reduzierung der integrierten Extinktion von 0,83 auf 0,55 As (siehe Abb. 59) des Referenzsignals (Hg-Standardlösung mit einer Konzentration von  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) in Bezug auf den unter 2. beschriebenen Aufbau des FI-Systems. Durch die Injektion des Reduktionsmittels Zinn(II)chlorid vor der NaOH-Lösung wird ein Großteil der divalenten Hg-Ionen in die elementare Form überführt, bevor eine Fixierung von  $\text{Hg}^{2+}$  über Hydroxokomplexe durch das Einwirken des BDSR-Systems stattfinden kann. Eine zusätzliche Mobilisierung von Analyten über  $\text{Hg}(\text{OH})^+$ -Verbindungen unterbleibt aufgrund der fehlenden Pufferung der Säurematrix durch das BDSR-System vor der reduktiven Wirkung von Zinn(II)chlorid.

Im folgenden Abschnitt wird die Optimierung der Konzentration des BDSR-Systems für die Messung von wässrigen Lösungen und Bodenproben nach der Festphasenextraktion beschrieben.

#### 4.7.1 Optimierung der Konzentration des BDSR-Systems für die Messung von Quecksilber(II) in salzsaurer Lösung

Im Vordergrund der Untersuchung steht neben der Ermittlung der idealen NaOH-Konzentration der Einfluss der Probenmatrix auf die Quantität der erhaltenen Messsignale (jeweils zwei Replikationsmessungen) hinsichtlich der charakteristischen Masse und der integrierten Extinktion As. Die Bestimmung dieser Parameter erfolgte mit einer Quecksilber-Standardlösung (Konzentration:  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) im salzsauerem Milieu (1% [v/v]) unter Verwendung der neuentwickelten Anordnung (2.) des FI-Systems um den Einfluss der Chloridionen auf das BDSR-System abzuschätzen. Die Erfassung der Wirkung der BDSR-Methode ist mit NaOH-Lösungen im Konzentrationsbereich von 2 bis 8% in 2%-Intervallen getestet worden. Ein Spülgang vor der Konzentrationsänderung garantierte die Reinheit sämtlicher Fließwege. Um die Wirksamkeit der veränderten Systemarchitektur relativ zur FI-Standardanordnung zu überprüfen, ist statt der NaOH-Lösung destilliertes Wasser inji-

ziert worden. Die Ergebnisse der Optimierung für wässrige Proben sind aus Abbildung 62 ersichtlich.

a. Standardbedingungen

Die Verwendung der herkömmlichen FI-Anordnung (vgl. Kap. 3.3, Abb. 26, S. 42) erbrachte eine charakteristische Masse von 46,5 pg/0,0044 As. Die integrierte Extinktion betrug im Durchschnitt 0,473 Extinktionseinheiten.

b. Konzentration des BDSR-Systems: 2% [m/v]

Relativ zu den Standardbedingungen verringerte sich die charakteristische Masse von 46,5 auf 26,8 pg/0,0044 As. Die Peakfläche steigerte sich um 0,349 auf 0,822 Extinktionseinheiten.

c. Konzentration des BDSR-Systems: 4% [m/v]

Eine weitere Erhöhung der NaOH-Konzentration um 2 auf 4% ([v/v]) ergab einen Wert von 21,6 pg/0,0044 As für die charakteristische Masse. Die integrierte Extinktion konnte auf 1,02 As gesteigert werden.

d. Konzentration des BDSR-Systems: 6% [m/v]

Die Verwendung einer BDSR-Konzentration von 6% ([v/v]) verringerte die charakteristische Masse von 21,6 auf 20,0 pg/0,0044 As. Hinsichtlich der Peakfläche ergab sich ein Wert von 1,10 As.

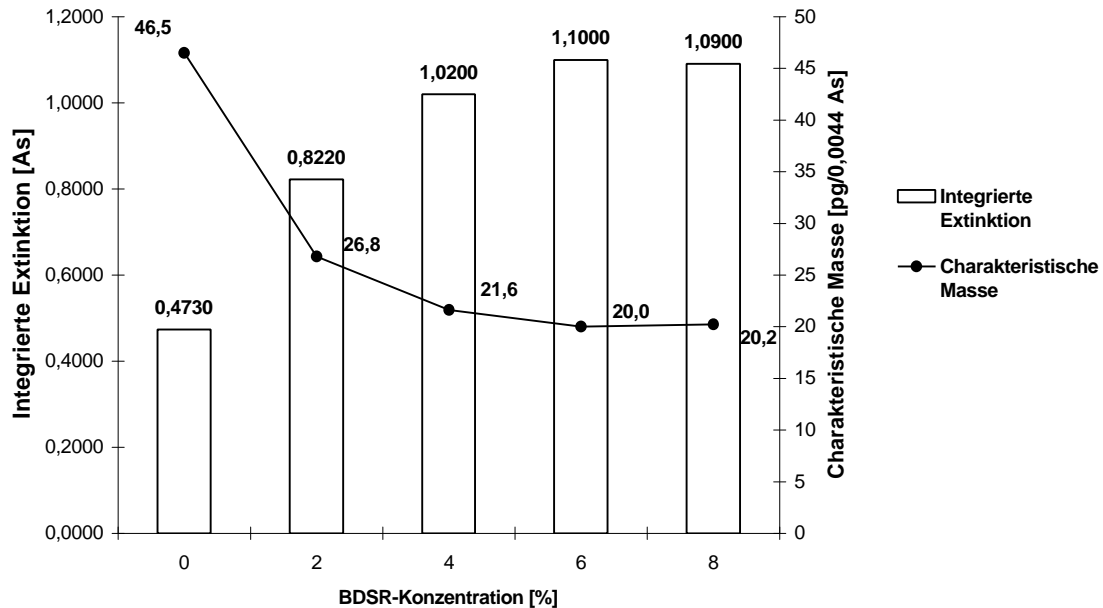
e. Konzentration des BDSR-Systems: 8% [m/v]

Eine weitere Erhöhung der NaOH-Konzentration zeigte relativ zum vorhergehenden Konzentrationsniveau keine signifikante Auswirkung auf die Änderung der charakteristischen Masse (Erhöhung um 0,2 auf 20,2 pg/0,0044 As) und der integrierten Extinktion (Verringerung um 0,1 auf 1,09 As).



f. Substitution von NaOH durch destilliertes Wasser:

Bei der Injektion von Ultrapur-Wasser anstelle der NaOH-Lösung mit der modifizierten FI-Anordnung ergab sich für die charakteristische Masse ein Wert von 48,3 pg/0,0044 As. Die integrierte Extinktion betrug 0,49 As.



**Abb. 62:** Integrierte Extinktion und charakteristische Masse als Funktion der BDSR-Konzentration in salzsaurer Probenlösung (1% HCl [v/v]). Weitere Erläuterungen siehe Text.

#### 4.7.2 Optimierung der Konzentration des BDSR-Systems für die Messung von Quecksilber(II) in Festphasenextrakten

Die Versuchsreihe zur Ermittlung der idealen Konzentration der Natriumhydroxidlösung des BDSR-Systems wurde mit Lösungskonzentrationen von 3 bis 6% ([m/v]) in 1 %-Intervallen mit der Anordnung 2 durchgeführt. Die Beurteilung der Messergebnisse (jeweils zwei Replikationsmessungen) erfolgte relativ zur Signalstärke der integrierten Extinktion und der charakteristischen Masse einer Quecksilber-Standardlösung mit einer Konzentration von  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , gemessen mit der FI-Standardanordnung. Die Präparation der Standardlösung ist unter Verwendung der bereits beschriebenen Aufschlussbedingungen (vgl. Kap. 4.5.2, S. 71) mit einem Serienextraktor durchgeführt worden. Zwischen jeder Versuchsanordnung und jedem Konzentrationswert wurde die gesamte Apparatur einem Spülgang mit ultrapurem Wasser unterzogen.

a. Standardbedingungen

Mit der Standard-FIAS-Anordnung ergab sich für die integrierte Extinktion ein durchschnittlicher Wert von 0,3564 As und eine charakteristische Masse von 61,7 pg/0,0044 As.

b. Konzentration des BDSR-Systems: 3% [m/v]

Der Betrag der integrierten Extinktion erhöhte sich bei einer NaOH-Konzentration von 3% ([m/v]) unter Verwendung der modifizierten Versuchsanordnung des FI-Systems relativ zu den Standardbedingungen um den Faktor 2,2 auf 0,772 As. Die charakteristische Masse verringerte sich hierdurch um 33,2 auf 28,5 pg/0,0044 As.

c. Konzentration des BDSR-Systems: 4% [m/v]

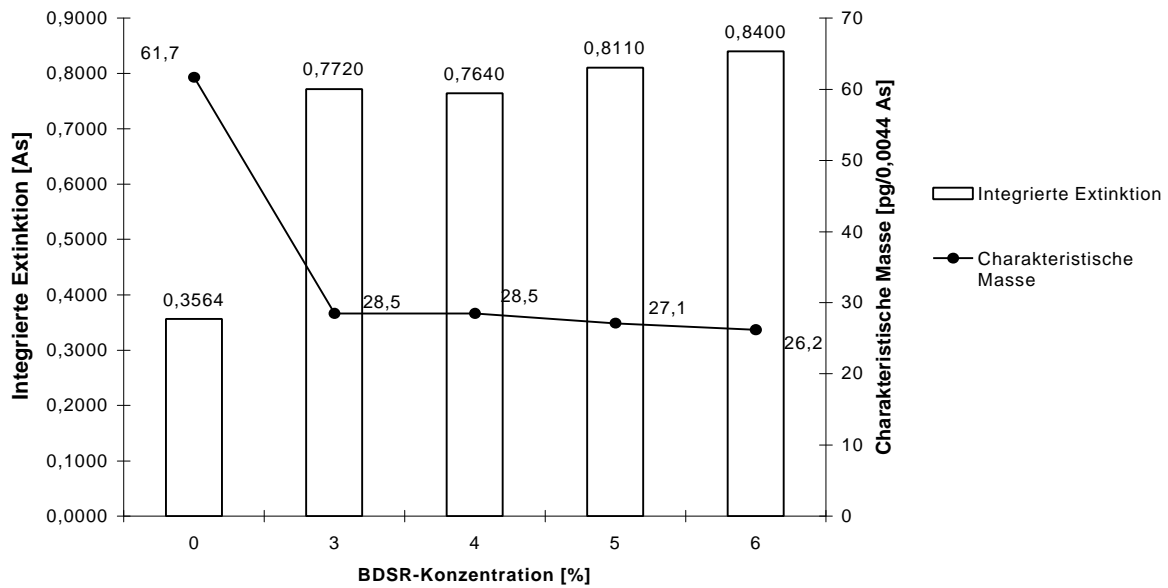
Eine weitere Erhöhung der NaOH-Konzentration um 1% erbrachte einen minimalen Rückgang der Signalintensität um 0,008 Extinktionseinheiten auf einen Wert von 0,764 As. Die charakteristische Masse blieb mit 28,5 pg/0,0044 As im konstanten Bereich relativ zur Konzentrationssteigerung.

d. Konzentration des BDSR-Systems: 5% [m/v]

Die durchschnittliche Signalstärke erreichte 0,811 As bei einer charakteristischen Masse von 27,1 pg/0,0044 As. Im Vergleich mit den Standardbedingungen ergibt sich hieraus eine Steigerung der ursprünglichen Signalintensität und der charakteristischen Masse um den Faktor 2,3. Dies entspricht der quantitativen Steigerung der Messsensitivität von Versuchsreihe II zu Versuchsreihe III (siehe Kap. 4.6.3, S. 77)

e. Konzentration des BDSR-Systems: 6% [m/v]

Eine weitere Erhöhung des Reduktionsmittels erbrachte eine geringe Steigerung des Extinktionsprofils um 0,029 auf 0,84 As. Die charakteristische Masse verbesserte sich mit einem Wert von 26,2 um 0,9 pg/0,0044 As. Die Gesamtverbesserung im Hinblick auf das Standardsystem lag bei Faktor 2,4.



**Abb. 63:** Integrierte Extinktion und charakteristische Masse als Funktion der BDSR-Konzentration in festphasenextraktiver Säurematrix (8% HCl [v/v], 5% HNO<sub>3</sub> [v/v]). Weitere Erläuterungen siehe Text.

Versuche mit einer BDSR-Konzentration von 7% ([m/v]) ergaben keine quantitative Verbesserung der Signalintensität. Die optimale Konzentration für die Messung feststoffextrahierter Bodenproben liegt deshalb bei 6% ([m/v]). In Abbildung 63 ist die Entwicklung der integrierten Extinktion und der Verlauf der charakteristischen Masse als Funktion der BDSR-Konzentration dargestellt.

#### 4.8 Validierung der entwickelten FI-Systemarchitektur

Die Überprüfung der Qualität des entwickelten Verfahrens erfolgte an einem Bodenstandard (CRM 142R) und an Bodenproben aus dem Projekt „Region 10“ des Bayerischen Geologischen Landesamts (vgl. Teil II, S. 105). In einer zweiten Analysensequenz wurde dem FI-System zur Ermittlung der Wiederfindungsraten (siehe Tab. 10) über die salzsäurere fluide Trägerphase (Carrier) eine Lösung bestimmter Hg-Konzentration ( $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  in 1% ([v/v]) Salzsäure) hinzugefügt (Spike). Die Messung der Spikekonzentration stellte den finalen Schritt jeder Kalibrierung der Wiederholungssequenz dar. Anstelle einer zu messenden Probe wurde eine Wasserlösung in das Fließ-System injiziert.

#### 4.8.1 Kalibrierung

Die Kalibrierung zur Messung von 193 Proben aus 43 Profilen erfolgte für eine maximale Konzentration bis  $500 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ . Daraus ergibt sich bei jeweils 0,5g Probenmenge und einem Endvolumen der homogenisierten Probenlösungen von 100 mL ein Verdünnungsfaktor von 1:200. Die Konzentrationen der insgesamt fünf Standardlösungen wurden deshalb in einem Bereich zwischen  $0,5$  und  $2,5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (Intervall:  $0,5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) bzw.  $1$  und  $5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (Intervall:  $0,5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) angesetzt. Die Probenmatrix der Kalibrierlösungen entspricht der mit Salz- und Salpetersäure simulierten Säurematrix (8% [v/v], 5% [v/v]). Die Leerwert- und Standardlösungen enthalten (wie alle Probenlösungen nach der Feststoffextraktion) jeweils 1 mL Kaliumdichromat/Salpetersäuregemisch (32,5/0,5% [v/v]) und 1 mL konzentrierter Salpetersäure. Jeder im Intervall von 10 Proben durchgeführte Kalibrierungszyklus enthielt neben der Bestimmung der Blind- und Standardwerte die Messung der Hintergrundbelastung des Extraktorensystems (reagent blank) und einen Bodenstandard (CRM 142R). Die Kalibrierungen (nichtlineare Verfahren, Zero-Intercept) ergaben einen durchschnittlichen Korrelationskoeffizienten von 0,9985 und zeigten damit eine ausreichend gute Linearität der Bezugskurve für die Messung von Quecksilberkonzentrationen im festgelegten Messintervall.

#### 4.8.2 Validierung der Messung durch Analyse eines zertifizierten Bodenstandards

Zur qualitativen Sicherung der Messergebnisse (Analysen-Zyklus) wurde ein Bodenstandard der Fa. Promochem (CRM 142 R) vor der eigentlichen Messung der Bodenproben untersucht (Recovery-Zyklus). Dieser weist einen Konzentrationswert von  $67 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  auf. Eine dreifache Replikationsmessung innerhalb jeder Kalibrierung ergab die in Tabelle 9 dargestellten Ergebnisse. Der Durchschnittswert des Standards beträgt  $72 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  für den Analysen- und  $71 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  für den Recovery-Zyklus. Die Standardabweichung ( ) liegt bei 7,3% für den Analysen- und 9,7% für den Recovery-Zyklus.

**Tab. 9:** Gemessene Werte ( $[\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}]$ ) für einen Bodenstandard (CRM 142R) für den Analysen- u. Recovery-Zyklus (Bestimmung der Wiederfindungsraten) und die absolute Abweichung beider Messreihen vom zertifizierten Wert.

<b>Analysenzyklus</b>	75	79	71	65	69	73	80	67	71	72	64	71	62	78	73	69	76	75	79
<b>Abweichung</b>	8	12	4	2	2	6	13	0	4	5	3	4	7	11	6	2	9	8	12
<b>Recovery-Zyklus</b>	62	73	81	60	74	78	59	73	76	74	79	77	69	71	75	64	60	76	71
<b>Abweichung</b>	5	6	14	7	7	11	8	6	9	7	12	10	2	4	8	3	7	9	4

### 4.8.3 Online-Addition einer Standardlösung (Spike) zur Bestimmung der Wiederfindungsraten von Quecksilber(II) in Bodenproben

Die Komplexität der vorliegenden Matrices (homogenisierte Bodenextrakte in stark saurer Lösung) verlangt eine quantitative Abschätzung der Wirksamkeit der analytischen Methode durch die Addition eines Standards bekannter Konzentration zur Überprüfung der Richtigkeit der analytischen Ergebnisse. Die Bestimmung der Wiederfindungsraten (siehe Tab. 10) wurde für alle Bodenproben durch die Anwendung zweier Messzyklen realisiert. Während des ersten Messvorgangs erfolgte die Bestimmung der Ergebnisse der Quecksilberkonzentrationen unter Verwendung der entwickelten FI-Anordnung (Kap. 4.7, S. 82, Abb. 61). Die Ermittlung der Spike- ( $C_{\text{Spike}}$ ) und Gesamtkonzentration von Probe und Spike ( $C_{\text{Addition}}$ ) fand innerhalb des nachgeordneten Recovery-Zyklus statt. Hierbei wurde dem salzsauerem (1% HCl [v/v]) Proben-transportstrom (Carrier) eine Hg(II)-Konzentration von  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  addiert.

**Tab. 10:** Wiederfindungsraten (Recoveries) der gemessenen Bodenproben.

Probe	$C_{\text{Spike}}$ [ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	$C_{\text{Addition}}$ [ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	Recovery [%]	Probe	$C_{\text{Spike}}$ [ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	$C_{\text{Addition}}$ [ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	Recovery [%]
B96-0792	0,14	1,21	105,80	B96-1042	0,15	0,32	105,11
B96-0793	0,14	0,56	94,97	B96-0160	0,15	6,90	111,05
B96-0794	0,14	0,46	108,74	B96-1018	0,15	0,26	107,98
B970-809	0,14	0,98	98,28	B96-1033	0,07	0,23	106,88
B970-810	0,14	0,44	102,49	B97-0266	0,07	0,28	92,51
B970-811	0,14	0,58	94,57	B96-0184	0,07	0,56	112,07
B970-812	0,14	0,66	98,50	B96-0212	0,07	0,78	94,75
B97-0270	0,14	1,49	99,61	B96-1022	0,07	1,25	106,91
B97-0271	0,14	0,87	95,09	B97-0303	0,07	0,17	114,89
B97-0272	0,14	0,51	109,87	B96-0216	0,07	0,32	90,92
B97-0273	0,07	0,44	98,54	B97-0800	0,07	0,31	84,19
B97-0274	0,07	0,62	105,59	B96-0784	0,07	0,29	107,64
B97-0275	0,07	0,57	105,71	B96-0166	0,07	0,14	94,48
B97-0290	0,07	0,68	96,72	B97-0793	0,11	0,29	110,34
B97-0292	0,07	0,31	89,69	B96-0211	0,11	0,20	93,11
B97-0296	0,07	0,81	96,99	B96-1038	0,11	0,17	108,89
B97-0297	0,07	0,52	106,16	B96-0186	0,11	0,31	109,77
B97-0298	0,07	0,33	106,67	B96-0178	0,11	0,41	97,24
B97-0299	0,07	0,29	96,80	B96-1031	0,11	0,59	109,31
B97-0300	0,16	0,46	105,02	B97-0789	0,11	0,37	111,65
B97-0267	0,16	0,78	101,14	B96-0208	0,11	0,35	105,94
B97-0268	0,16	0,26	97,99	B97-0285	0,11	2,74	102,08
B97-0269	0,16	0,35	107,92	B96-0786	0,09	1,18	103,86
B96-0154	0,16	0,61	97,39	B96-0809	0,09	0,23	87,44
B96-0155	0,16	0,40	95,49	B97-0280	0,09	0,51	105,68

Fortsetzung Tab. 10:

Probe	C <sub>Spike</sub> [µg·L <sup>-1</sup> ]	C <sub>Addition</sub> [µg·L <sup>-1</sup> ]	Recovery [%]	Probe	C <sub>Spike</sub> [µg·L <sup>-1</sup> ]	C <sub>Addition</sub> [µg·L <sup>-1</sup> ]	Recovery [%]
B96-0156	0,16	0,39	114,61	B96-1034	0,09	0,34	108,57
B96-0157	0,16	0,23	92,08	B96-0807	0,09	0,31	102,84
B96-0218	0,16	0,35	112,78	B97-0794	0,09	0,30	114,94
B96-0219	0,16	0,26	107,67	B97-0286	0,09	1,28	102,28
B96-0220	0,12	0,25	94,74	B96-0789	0,09	0,75	97,55
B96-0197	0,12	0,57	94,97	B96-1016	0,09	0,77	96,71
B96-0198	0,12	0,51	96,09	B96-0143	0,09	0,49	96,66
B96-0199	0,12	1,46	99,66	B96-0158	0,13	4,40	109,03
B96-0201	0,12	0,31	92,44	B96-1044	0,13	0,29	113,70
B96-0171	0,12	0,13	102,19	B96-0205	0,13	0,32	114,27
B96-0206	0,12	0,42	104,29	B96-1045	0,13	0,34	103,02
B96-0170	0,12	0,18	87,06	B96-0800	0,13	0,41	105,13
B96-1015	0,12	0,37	95,87	B97-0795	0,13	0,64	101,66
B96-1013	0,12	0,46	104,91	B96-0810	0,13	0,27	105,88
B96-0169	0,09	0,32	97,25	B96-1035	0,13	0,82	97,00
B96-0209	0,09	0,19	100,00	B96-0177	0,13	0,99	104,54
B96-0168	0,09	0,53	98,68	B96-0806	0,13	1,40	102,38
B96-0180	0,09	0,10	103,25	B97-0797	0,11	0,34	89,94
B96-0200	0,09	0,15	112,78	B96-0783	0,11	0,72	103,81
B96-0195	0,09	0,11	119,21	B96-1014	0,11	1,01	105,59
B96-0203	0,09	0,40	104,89	B96-0140	0,11	2,70	110,46
B96-0179	0,09	0,19	105,59	B96-1039	0,11	0,82	98,65
B96-0173	0,09	0,18	93,89	B96-0142	0,11	0,96	101,33
B96-0183	0,09	0,13	91,42	B97-0792	0,11	0,77	102,13
B96-1017	0,11	0,62	96,17	B96-1036	0,11	1,39	98,44
B96-0194	0,11	0,20	97,91	B96-1021	0,11	2,35	99,33
B96-0172	0,11	0,23	103,96	B97-0798	0,11	1,29	98,42
B96-0149	0,11	1,23	102,81	B96-0151	0,10	0,84	97,99
B96-0193	0,11	0,83	97,23	B96-0176	0,10	2,67	101,28
B96-1027	0,11	0,69	104,83	B97-0295	0,10	0,54	103,46
B97-0796	0,11	0,19	114,24	B97-0301	0,10	1,02	102,29
B96-0805	0,11	0,22	94,19	B96-0187	0,10	0,72	95,19
B96-0802	0,11	1,05	101,57	B96-0152	0,10	0,68	96,76
B96-0163	0,11	1,28	92,20	B96-1037	0,10	0,73	104,39
B96-0138	0,13	2,50	98,30	B96-1032	0,10	0,71	99,55
B96-0192	0,13	0,89	103,71	B97-0304	0,10	0,69	94,23
B96-0139	0,13	3,50	91,87	B97-0284	0,10	2,30	103,94
B97-0281	0,13	0,15	116,08	B97-0288	0,07	0,92	94,35
B96-0189	0,13	0,79	104,61	B96-0190	0,07	0,99	86,97
B96-0159	0,13	2,36	98,91	B96-0145	0,07	0,62	107,72
B96-0147	0,13	2,52	96,56	B96-0210	0,07	0,75	101,02
B96-0204	0,13	0,28	110,41	B97-0279	0,07	1,07	103,64
B96-0174	0,13	2,49	101,87	B96-0161	0,07	2,46	98,92
B96-1025	0,13	0,22	86,79	B97-0294	0,07	0,69	96,61
B96-0148	0,10	2,65	102,50	B96-0164	0,07	1,03	93,31
B96-0803	0,10	0,21	90,88	B96-0202	0,07	1,54	99,48
B96-0188	0,10	0,14	105,30	B96-0799	0,07	1,18	109,50
B96-1028	0,10	0,23	91,72	B97-0293	0,12	1,04	92,68
B96-0191	0,10	0,16	98,97	B96-0150	0,12	0,55	110,95

Fortsetzung Tab. 10:

Probe	C <sub>Spike</sub> [µg·L <sup>-1</sup> ]	C <sub>Addition</sub> [µg·L <sup>-1</sup> ]	Recovery [%]	Probe	C <sub>Spike</sub> [µg·L <sup>-1</sup> ]	C <sub>Addition</sub> [µg·L <sup>-1</sup> ]	Recovery [%]
B96-1024	0,10	0,18	96,20	B96-0165	0,12	0,35	78,28
B96-0181	0,10	0,13	89,55	B97-0265	0,12	0,61	107,86
B96-0182	0,10	0,09	116,20	B97-0788	0,12	0,54	94,42
B96-0213	0,10	0,22	104,91	B96-0185	0,12	0,66	106,56
B96-0196	0,10	0,13	93,04	B97-0787	0,12	1,10	102,12
B97-0264	0,11	0,29	103,17	B97-0263	0,12	0,82	94,94
B96-0801	0,11	0,18	97,39	B96-0144	0,12	0,40	106,16
B96-0207	0,11	0,22	103,45	B96-1029	0,12	0,30	105,49
B96-1023	0,11	0,27	93,03	B97-0276	0,10	2,00	104,19
B97-0302	0,11	0,42	100,00	B97-0278	0,10	1,64	109,31
B96-1019	0,11	1,96	98,05	B96-0791	0,10	0,17	119,09
B96-1026	0,11	0,89	93,27	B96-0162	0,10	1,22	103,12
B97-0790	0,11	0,24	86,75	B96-0175	0,10	2,88	101,31
B96-0788	0,11	0,18	94,35	B96-0804	0,10	0,29	118,83
B96-0217	0,11	4,23	98,14	B96-0790	0,10	0,46	91,50
B96-1040	0,15	0,65	105,28	B97-0799	0,10	0,70	110,81
B96-1043	0,15	0,51	105,34	B96-1041	0,10	0,17	86,58
B97-0277	0,15	5,49	100,91	B96-0787	0,10	0,69	105,50
B97-0791	0,15	0,57	105,10	B97-0287	0,14	0,77	96,55
B97-0283	0,15	5,47	99,31	B96-0785	0,14	0,64	94,95
B96-0141	0,15	0,92	94,66	B96-1030	0,14	0,23	105,04
B96-0214	0,15	0,38	96,99				
B97-0291	0,07	0,40	103,31				
B96-0215	0,11	0,21	111,70				

Die für eine wirksame Analyse sinnvollen Wiederfindungsraten liegen bei 100 +/- 10%. Die untersuchten Bodenproben weisen Wiederfindungsraten zwischen 78 und 119% auf. Von der Gesamtzahl der Proben (n = 193) befinden sich 14% (27) außerhalb des vorgegebenen Intervalls.

#### 4.8.4 Statistische Methoden zur Beurteilung der analytischen Ergebnisse

Zur objektive Bewertung der Resultate der Kalibrierungen, des Referenzmaterials (zertifizierter Bodenstandard, vgl. Kap. 4.8.1, S. 88) und der untersuchten Bodenproben (vgl. Teil II, S. 106, Tab. 1) ist eine statistische Überprüfung der analytischen Werte hinsichtlich ihrer Reproduzierbarkeit erforderlich. Die Bestimmung der Maßzahlen für die eindimensionale Stichprobenbeschreibung (SCHÖNWIESE, 2000) der Grundgesamtheit der Messdaten für die Kalibrierung des Messverfahrens (siehe Tab. 11 u. 12) und des Bodenstandards für den Analysen- und den Recovery-Zyklus (siehe Tab. 13) basiert auf:

$$\text{Arithmetischer Mittelwert: } \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

$$\text{Standardabweichung: } s = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}}{n-1}}$$

$$\text{Relative Standardabweichung: } c = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 [\%]$$

$$\text{Vertrauensintervall des Mittelwerts: } \bar{x} \pm \Delta x = \bar{x} \pm \frac{t(P,f) s}{\sqrt{n_j}}$$

Der Vertrauensintervall (Wahrscheinlichkeit P: 95%) des Mittelwerts als Funktion der Integralgrenzen der t-Verteilung in Abhängigkeit von der Wahrscheinlichkeit P und dem Freiheitsgrad f ( $f = n_j - 1$ ) beruht auf jeweils drei (Kalibrierung) bzw. 19 (Referenzmaterial) Einzelmessungen ( $n_j$ ). Die Kalibrierungen enthalten zusätzlich einen Korrelationskoeffizienten (Steigung der Kalibriergeraden).

**Tab. 11:** Statistische Kenngrößen einer Kalibrierung im Messintervall zwischen 0,5 und 2,5  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . \*Die Dimension der Blindwertlösung (Calibration Blank, CB) wird als flächenintegrierte Extinktion As angegeben.

Standard [ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	Arithmetisches Mittel [ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	Vertrauensintervall 95% [ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	Standardabweichung [ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	Relative Standardabweichung [%]
CB*	0,0057			
0,5	0,517	+/- 0,004	0,0021	15,5
1,0	0,994	+/- 0,007	0,0036	10,0
1,5	1,437	+/- 0,008	0,0042	4,4
2,0	2,051	+/- 0,009	0,0051	2,0
2,5	2,420	+/- 0,036	0,0198	4,9

**Korrelationskoeffizient: 0,99794**

**Tab. 12:** Statistische Kenngrößen einer Kalibrierung im Messintervall zwischen 1,0 und 5,0  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . \*Die Dimension der Blindwertlösung (Calibration Blank, CB) wird als flächenintegrierte Extinktion As angegeben.

Standard [ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	Arithmetisches Mittel [ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	Vertrauensintervall 95% [ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	Standardabweichung [ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	Relative Standardabweichung [%]
CB*	0,0092			
1,0	1,003	+/- 0,007	0,0036	7,5
2,0	2,085	+/- 0,004	0,0021	1,8
3,0	2,888	+/- 0,010	0,0052	3,0
4,0	3,856	+/- 0,015	0,0081	3,1
5,0	5,107	+/- 0,044	0,0241	5,6

**Korrelationskoeffizient: 0,99740**



**Tab. 13:** Statistische Kenngrößen der Messung eines Bodenstandards (CRM 142R, Konz.: 67 ng·g<sup>-1</sup>).

Mess- Zyklus	Arithmetisches Mittel [ng·g <sup>-1</sup> ]	Vertrauensintervall 95% [ng·g <sup>-1</sup> ]	Standardabweichung [μg·L <sup>-1</sup> ]	Relative Standardabweichung [%]
Analyse	72,00	+/- 0,03	0,0523	7,3
Recovery	71,00	+/- 0,03	0,0691	9,7

Der Gesamtfehler des Analysenverfahrens ( $s_q$ , Standardabweichung, siehe Tab. 14) wird nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz als Wurzel aus der Summe der Quadrate der mittleren Standardabweichung der Kalibrierung ( $s_1$ ) und der Messung des Bodenstandards angegeben ( $s_2$ ):

$$s_q = \sqrt{s_1^2 + s_2^2}$$

**Tab. 14:** Gesamtfehler der Analysenmethode nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz.

Messzyklus	Kalibrierung 0,5 – 2,5 [μg·L <sup>-1</sup> ]	Kalibrierung 1,0 – 5,0 [μg·L <sup>-1</sup> ]
Analyse	0,053	0,053
Recovery	0,069	0,070

## 5 Diskussion der Ergebnisse

Die Optimierung des Analysenverfahrens zur Messung von Quecksilber(II) im Ultraspu-  
renbereich ( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) in Bodenproben mit der Fließinjektions-Technik (FI-Technik) zur Ge-  
nese von Kaltdampf und deren Messung mit einem Atomabsorptions-Spektrometer (FI-  
CVAAS) erforderte eine grundlegende Veränderung der Systemarchitektur des Standard-  
verfahrens. Mit der Basisanordnung des FI-Systems erfolgte durch univariante Verände-  
rung am Verfahrensablauf beteiligter physikalischer (Gasfluss des Trägergases Argon, An-  
passung der Integrationszeit des Messsignals) und chemischer (Säurekonzentrationen der  
Träger-, Mess- und Reduktionsmittellösung sowie Veränderung der Konzentration des  
Reduktionsmittels) Kenngrößen eine Sensitivitätssteigerung des quantitativen Nachweises  
von Hg(II) im wässrigen salzsauerem Milieu mit einer Hg(II)-Referenzstandardlösung  
(Konzentration:  $10\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  in 1% [v/v] HCl).

Dem Transportmedium Argon kommt hinsichtlich der Reaktionskinetik im Fließinjektions-  
System eine entscheidende Funktion im separativen Bereich (Abtrennung des gasförmigen  
Determinanden  $\text{Hg}^0$  von der fluiden Probenmatrix) zu. Eine bereits geringfügig erhöhte  
Fließrate ( $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) im Bereich des Gas-Flüssigkeits-Reaktionsblocks des FI-Systems  
(Gas-Flüssigkeits-Separator, GFS) bedingt einen durch Strömungsturbulenzen  
verursachten Eintrag von Flüssigkeitstropfen in die Transportleitung zur Messzelle (Quarz-  
rohratomisator, QRA) des Spektrometers. Die sich ausbildenden Kondensationszonen in  
der Zuleitung und ein erhöhter Feuchtigkeitsgehalt im QRA verursachen eine Intensitäts-  
minderung des Extinktionssignals um ca. 6% durch Absorption von  $\text{Hg}^0$  im verschleppten  
Flüssigkeitsvolumen bzw. durch Rekondensation fluiden Phase im optischen Strahlengang  
der Quarzküvette. Eine Reduzierung des ermittelten optimalen Gasflusses ( $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ),  
welcher unterhalb des in der Literatur angegebenen Werteintervalls von 70 (GUO et al.,  
1996) und  $300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (WURL et al., 2000) liegt, erzeugt eine verminderte Durchströ-  
mung des Atomisators und bedingt eine Intensitätsreduktion des Messsignals (ca. 4%)  
durch Migration der Analytate aus dem durchstrahlten Bereich des Absorptionsvolu-  
mens. Die Integrationszeit des Messsignals (Peak) verhält sich indirekt proportional zur  
verwendeten Gasflussrate und wurde zur vollständigen Erfassung der Peakfläche (integ-  
rierte Extinktion) unter Beibehaltung des optimierten Strömungsmilieus des Transportga-  
ses im Rahmen der chemischen Optimierungen weiter an die Signalbreite angepasst.

Durch die Verminderung der Konzentration der standardisierten Säurestärken (Salzsäure, 3% [v/v]) von Träger-, Mess- und Reduktionsmittellösung konnte eine weitere Verbesserung der absoluten Empfindlichkeit des Messverfahrens erzielt werden. Ausgehend von einem Basiswert von 149,7 pg, der notwendig ist, um eine Absorption von einem Prozent zu erzielen, ergab sich für die finale Säurekonzentration (1% [v/v]) eine Absenkung der charakteristischen Masse  $m_0$  um 83% auf 26,0 pg für die verwendete Hg(II)-Referenzstandardlösung. Die Aufgabe der salzsauereren wässrigen Injektionslösungen besteht in der oxidativen Stabilisierung von Hg(II) vor der Reduktion zu gasförmigem  $Hg^0$  durch Zinn(II)chlorid. Die optimierte Säurestärke weist eine ausreichend hohe Protonenkonzentration auf, um eine Reduktion von divalentem Quecksilber in die elementare Form und dessen Lösungsabsorption während der Homogenisierung von Probe und Transportmedium (Carrier) zu verhindern. Der mit der Verringerung des Säureniveaus kohärente Konzentrationseffekt der Chloridionen in der Carrierphase wirkt einem Analytverlust durch Komplexierung entgegen. Das nachgewiesene Potential salzsauerer Lösungen auf die Reduktion von  $Hg^{2+}$  zu elementarem Quecksilberdampf (ZHAO & ROCHELLE, 1998) kann zur Genese des Determinanden aus der Lösungsphase beitragen.

Zinn(II)chlorid wird in der Analysenroutine der FI-CVAAS als selektiver Reduktand für die Freisetzung von  $Hg^0$  aus Quecksilber(II)-Verbindungen benutzt (WELZ, 1997). Die Änderung der Konzentration des Reduktionsmittels auf 75% des empfohlenen Standardniveaus (1% [m/v]) erbrachte eine nur geringfügige (3,5%) Verbesserung der absoluten Empfindlichkeit des Messverfahrens und verdeutlicht die Dominanz des Einflusses einer optimalen Säurestärke von Transport- (Carrier) und Reduktionsmittellösung. Eine Erhöhung der Reduktionsmittelkonzentration erbrachte im untersuchten Messintervall (1,25 bis 1,75%) keine Sensitivitätssteigerung. Auf die Verwendung höherer Konzentrationen wurde verzichtet, da sich im Konzentrationsbereich bis 3% nur ein geringer Intensitätszuwachs ergibt (RIO-SEGADE & BENDICHO, 1999). Im Hinblick auf die starke Toxizität von Zinnverbindungen kann durch die ermittelte ideale Konzentration der Verbrauch um 2,5 Gramm für die Präparation der Reduktionsmittellösung (Volumen: 1L) gesenkt werden.

Die Beurteilung der thermischen Stabilität der Analytatoome in einem Temperaturbereich von 600°C zeigte eine deutliche Verminderung der Sensitivität des Messverfahrens um 13 pg für die zur Erzeugung der minimalen (1%) Absorption absolut notwendige Stoffmenge durch Ionisierung des Analytelements in der Messküvette des Spektrometers. Das für den

quantitativen Nachweis benutzte ideale Temperaturniveau (150°C) dient lediglich der Entfernung evtl. vorhandener Restfeuchtigkeit aus dem injizierten  $\text{Hg}^0$ -Dampf, um einer Kondensation im Bereich des optischen Sensors des Strahlungsdetektors und einer daraus resultierenden Abschwächung des Extinktionssignals entgegenzuwirken.

Der Überführung (Homogenisierung) von Bodenproben in die Lösungsphase zur verlustfreien Extraktion von Schwermetallen widmen sich neben den hier vorgestellten Verfahren zahlreiche chemische und elektrothermale Methoden (DAS et al., 1995; BIESTER & SCHOLZ, 1997; WU et al., 2001). Die instrumentelle Integration von Aufschlussprozessen in die quantitative Erfassung von Quecksilber aus fluiden (GALLIGNANI et al., 1998) und festen Matrices (COSTLEY et al., 2000) mit der CVAAS überzeugt durch teilweise sehr gute Ergebnisse hinsichtlich der Nachweisgrenze, erfordert jedoch einen erhöhten messtechnischen Aufwand. Einfacher und kostengünstiger gestaltet sich die nasschemische Probenpräparation vor der instrumentellen Analyse mit im Labor leicht verfügbaren Reagenzien (Salzsäure u. Salpetersäure), welche das zu bestimmende Element Quecksilber(II) oxidativ aus stabilen Verbindungen (z.B. Cinnabarit,  $\text{HgS}$ ), katalytischen Übergangprodukten ( $\text{HgClO}^{2+}$ ) und sorbierenden Bodenbestandteilen (Humin- und Fulvosäuren) freizusetzen vermögen (PAQUETTE & HELZ, 1997; FABIAN & SZUCS, 2000; MIKAC et al., 2000; TOSSELL, 2000;). Die Verwendung der Extraktion unter Standardbedingungen (DIN 38414 T 7, 1983 aus: SCHLICHTING et al., 1995) mit Polyethylengefäßen (vgl. Kap. 4.4.1, S. 68) wurde aufgrund eines Verlustes des Determinanden durch Entweichen von gasförmigem  $\text{Hg}^0$  (97%) nicht weiterverfolgt. Eine wirksame Extraktionsmethode unter Verwendung von *aqua regia* soll durch den Einsatz eines geschlossenen Systems mit einer Absorptionsstufe für den flüchtigen Bestandteil ( $\text{Hg}^0$ ) eine vollständige Erfassung des Analyten während und nach (Abkühlungsphase) der thermochemischen Extraktion garantieren.

Durch die Verwendung eines Serienextraktors (vgl. Kap. 4.5, S. 70) lagen von insgesamt 38 erhaltenen Analysenwerten für einen Bodenstandard (CRM 142R) 82% (31) innerhalb des 3 $\sigma$ -Intervalls (47-76  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ) für die CVAAS-Methodik. Die effiziente Retention des nach einer oxidativen Thermokatalyse aus der Bodenmatrix freigesetzten Messelements ( $\text{Hg}^{2+}$ ) o.g. Verbindungen im reaktiven Bereich des Extraktors (Reaktionsstufe) im absorptiven Teil des Serienextraktors nutzt die sehr gute Eigenschaft salpetersaurer (0,5n) Lösung für die Aufnahme von Quecksilberdampf (ZHAO & ROCHELLE, 1998). Ein zusätz-

lich hohes Oxidationspotential für die Stabilisierung divalenten Quecksilbers garantiert der Einsatz eines äquivolumetrischen Additivs aus Kaliumdichromat (0,5% [v/v]) in Salpetersäure (32,5% [v/v]) und konzentrierter Salpetersäure (65%).

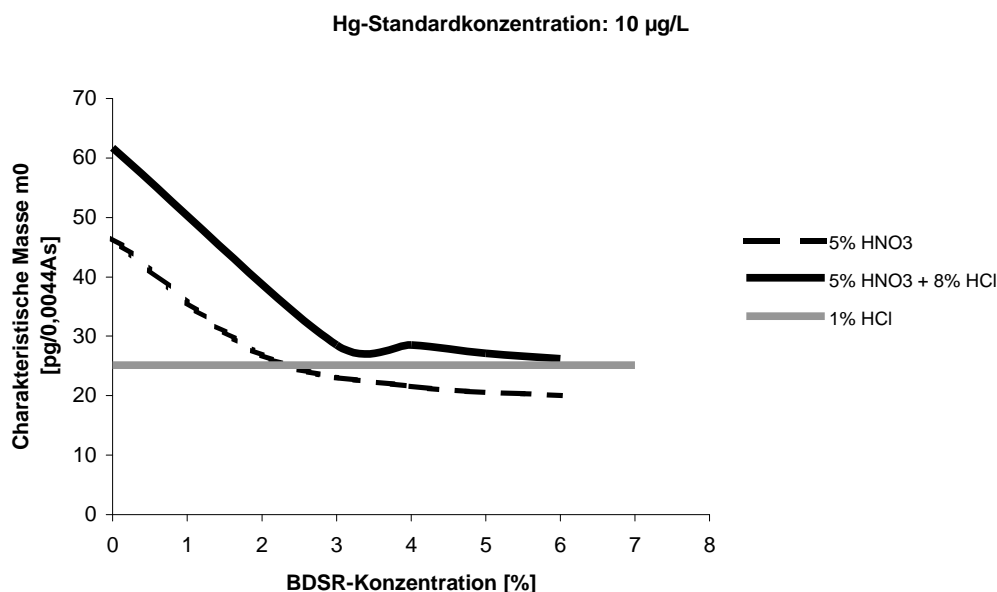
Ein Vergleich der Signalintensitäten zwischen wässrigen (salzsauerem) und festphasenextraktiven (salpeter- und salzsauerem) Matrices gleicher Messelementkonzentration ( $10\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) zeigt den signifikanten Einfluss einer erhöhten Protonenkonzentration nach der erfolgreichen Extraktion organo-mineralischer Feststoffproben (vgl. Kap. 4.6.2, S. 74). Der absolute Massenverlust relativ zum ermittelten Wert für salzsauere (1% [v/v]) wässrige Matrices beträgt 38,2 pg und beeinträchtigt die für die Standardanordnung des FI-Systems erzielte Sensitivität (26,1 pg). Einen weiteren Einfluss stellen Chloridionen dar, welche durch die Fähigkeit zur koordinativen Selektivität (SCHUSTER, 1991) Quecksilber zu komplexieren vermögen (vgl. Kap. 4.6.3, S. 77).

Die Aufrechterhaltung des durch die physiko-chemische Optimierung (vgl. Kap. 4.2, S. 50) im nasschemischen Milieu erzielten analytischen Niveaus soll durch die Verwendung eines Reagenz gewährleistet werden, welches in der Lage ist, der nach dem Aufschluss von Bodenproben vorliegenden erhöhten Säurekonzentration (8% HCl [v/v], 5% HNO<sub>3</sub> [v/v]) entgegenzuwirken (Pufferfunktion). Eine relativ zu Hg-Chloridverbindungen erhöhte Komplexstabilität des erforderlichen Reaktionspartners muss die Freisetzung des Determinanden (Hg(II)) erleichtern. Gleichzeitig sollen die Matrix-Edukte die Freisetzung von dampfförmigem Hg<sup>0</sup> so gering wie möglich inhibieren und für eine einfache Präparation neben einer hohen Verfügbarkeit im Labor eine gute Wasserlöslichkeit aufweisen. Als geeignete Substanz erwies sich die Verwendung von Natriumhydroxid (NaOH), welches aufgrund der arrheniusschen Neutralisationsreaktion (MORTIMER, 1987) Protonenkonzentrationen effektiv zu puffern vermag und ein gutes Lösungsvermögen in wässriger Lösung (313,7g bei 80°C, aus: JAKUBITH, 1992) besitzt. Eine hohe Komplexstabilität von Quecksilber(II)-Hydroxokomplexen ( $11,51\text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) im Vergleich zu Hg(II)Chloriden ( $6,62\text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) und Metall-Hydroxiden (Ca < Mg < Cd < Zn < Co < Fe < Cu < Pb < Hg) ist in der Lage, das divalente Analytelement selektiv aus der Lösung zu entfernen, ungeachtet des Einflusses konkurrierender Liganden oder quantitativ störender Elemente (z.B. Substitution von Hg(II) durch Ca). Die nachgewiesene Absorptionsfähigkeit von Hg<sup>0</sup> in natriumhydroxidhaltiger Lösung (ZHAO & ROCHELLE,

1998) empfiehlt den Einsatz von NaOH zur Kompensation der erwähnten Probleme festphasenextraktiver Matrices.

Dem anhaltenden Trend zur Optimierung bestehender und Entwicklung neuer Fließinjektorischer Methoden im Bereich der Atomabsorptions-Spektrometrie (LUQUE DE CASTRO & GAMIZ-GARCIA, 1997; FANG, 1998; WELZ, 1999; BURGUERA & BURGUERA, 2001) folgend, wird die Entwicklung einer neuen Systemarchitektur für die quantitative Bestimmung von Quecksilber(II) aus wässrigen Lösungen und Festphasenextrakten von Bodenproben unter Verwendung von Natriumhydroxid als Puffer- und Donatorsubstitutions-Reagenz (**Buffering and Donator Substituting Reagent, BDSR**) beschrieben (vgl. Kap. 4.7, S. 80). Durch die Verwendung von Standardkomponenten (Mischblock, codierte Schlauchleitungen; Hersteller: Perkin Elmer) ist eine hohe Reproduzierbarkeit der Methode gegeben, welche durch den Einsatz selbstkonstruierter Bauteile in anderen Methoden (vgl. Kap. 1.7.5, S. 33) nicht immer vorliegt.

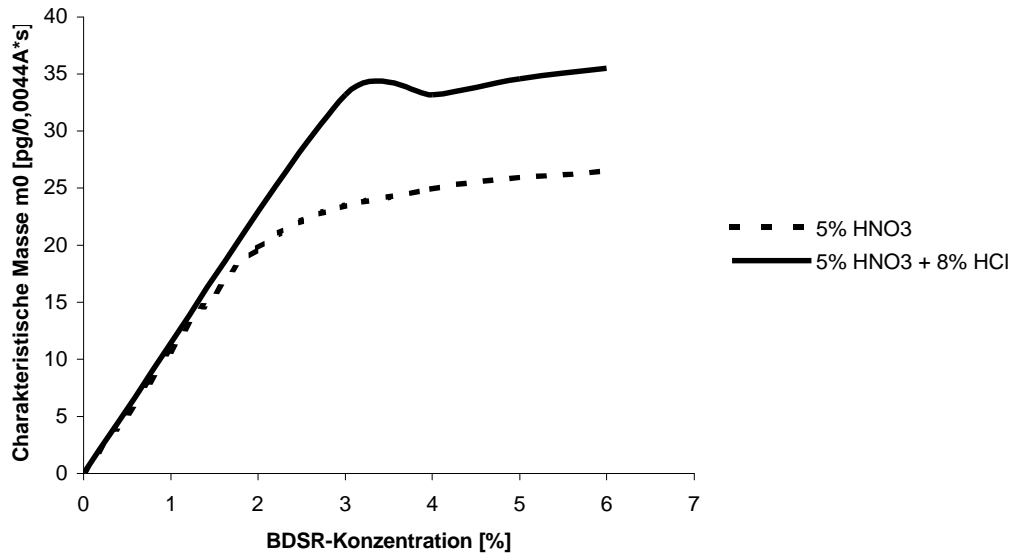
Dem Standard-Fließinjektions-System wurde ein zusätzlicher Mischblock hinzugefügt (Pufferstufe, vgl. Kap. 4.7, Abb. 61, S. 82), welcher die Fließwege von Proben- und salzsaurer Trägerphasenlösung (1% [v/v]) sowie der BDSR-Lösung vereint (2. Anordnung). Nach der dispersiven Durchmischung wird das Reaktionsgemisch in die Reduktionsstufe überführt und mit Zinn(II)chlorid versetzt. Im dritten und letzten Mischblock des Systems (Chemifold) erfolgt der Zusatz eines inerten Gasstroms (Argon). Der nachgeschaltete Gas-Flüssigkeits-Separator (Perkin Elmer Typ 2) dient der Abtrennung des gasförmigen Analyten ( $\text{Hg}^0$ ) von fluiden Matrixkomponenten. Der sich durch die 2. und 3. Anordnung ergebene Intensitätsunterschied des Extinktionssignals (vgl. Kap. 4.6.3, Abb. 59, S. 77) verdeutlicht die optimale Ansatzstelle des BDSR-Systems: Von den im Chemifold stattfindenden Reaktionsvorgängen stellt die Reduktion von  $\text{Hg}^{2+}$  zu  $\text{Hg}^0$  mit Zinn(II)chlorid durch kinetisches Diskriminieren immer die schnellste Reaktion dar (WELZ, 1997). Die Pufferung des Flüssigkeitsvolumens aus Probe und Trägerphase findet in der Methode prä-reduktiv statt, wobei aufgrund der kontinuierlichen Fließbewegung ständig NaOH dem Fließkanal zwischen Puffer- und Reduktionsstufe zugeführt wird und einen weiteren Anstieg des pH-Wertes auch postreduktiv ermöglichen sollte.



**Abb. 64:** Entwicklung der absoluten Sensitivität (charakteristische Masse  $m_0$ ) als Funktion der Konzentration des BDRS-Systems. Der Einfluss einer chloridhaltigen Probenmatrix stellt den limitierenden Faktor für die quantitative Bestimmung von Hg(II) aus Bodenproben dar. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Ein Vergleich (siehe Abb. 64) der festphasenextraktiven Säurematrix (8% HCl [v/v], 5% HNO<sub>3</sub> [v/v]) mit einer salpetersauer Standardlösung (5% HNO<sub>3</sub> [v/v]) zeigt den Kombinationseffekt eines erhöhten Protonen- und Chloridionenniveaus (Hg-Konzentration der Standardlösungen: 10 µg·L<sup>-1</sup>) auf die absolute Sensitivität (charakteristische Masse  $m_0$ ) des analytischen Verfahrens als Funktion der Natriumhydroxid-Konzentration des BDRS-Systems. Im salpetersauer Milieu erfolgt mit zunehmendem Anstieg des BDRS-Niveaus durch den puffernden Einfluss von Hydroxyl-Ionen eine Reduzierung der charakteristischen Masse, welche bei einer BDRS-Konzentration von 2% die absolute Sensitivität (25,1 pg) der optimierten Methode unter Standardbedingungen (Säurestärke: 1% HCl [v/v]) erreicht und diese bei einem NaOH-Milieu von 6% um weitere 5,1 pg unterschreitet. Für die Matrixbedingungen, wie sie nach einer Festphasenextraktion mit *aqua regia* gegeben sind, vermindert sich die charakteristische Masse durch das Einwirken des BDRS-Systems von einem relativ zu salpetersauer Bedingungen erhöhten (HCl-Protonenkonzentration) Ausgangswert (61,7 pg) und liegt bei einer NaOH-Konzentration von 3% nur geringfügig (3,4 pg) über dem für salzsauer Standardbedingungen erzielten Niveau (25,1 pg). Durch eine weitere Steigerung der BDRS-Konzentration wird bei 6% eine absolute Masse von 26,2 pg erreicht. Die neben dem Pufferpotential zur Minderung der Säurestärke der Probenmatrix wichtige Eigenschaft des BDRS-Systems als donatoren-substituierendes Reagenz (vgl.

Kap. 4.6.3, S. 77) zeigt sich in den Absolutwerten der relativen Massenreduktion in den unterschiedlichen Säurematrices als Funktion des BDSR-Niveaus (siehe Abb. 65). Im



**Abb. 65:** Relative Abweichung der charakteristischen Masse salpetersaurer und festphasenextraktiver Probenmatrices als Funktion der BDSR-Konzentration. Die Wirkung des BDSR-Systems äußert sich in einer zusätzlichen Analytelementmobilisierung durch den Einfluss selektierender Liganden ( $\text{OH}^- \gg \text{Cl}^-$ ). Weitere Erläuterungen siehe Text.

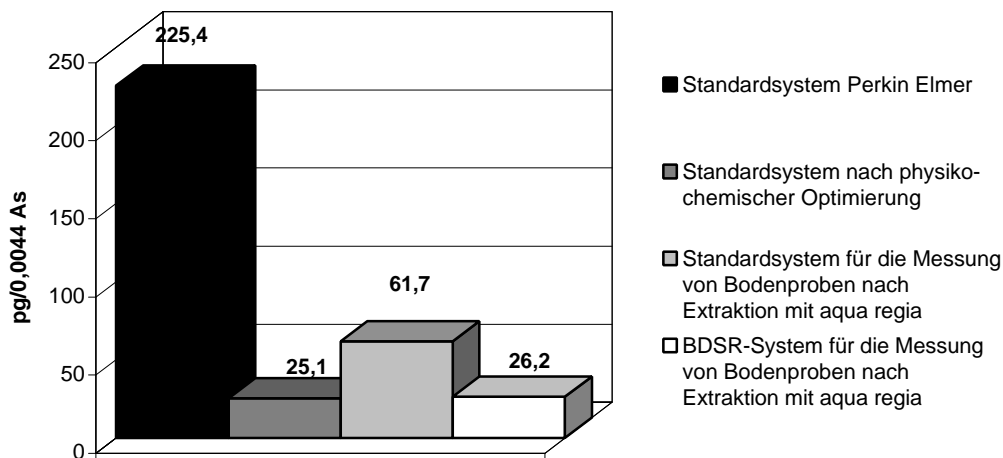
Konzentrationsbereich zwischen 1,5 und 6% (NaOH [m/v]) wird unter extraktiven Bedingungen (salz- u. salpetersauer) eine im Vergleich zum jeweiligen BDSR-unbeeinflussten Ausgangswert höhere Massenreduktion relativ zum rein salpetersauerem Milieu erzielt.

Hinsichtlich der Störwirkung möglicher Edukte stellen Chloridverbindungen im Chemifold den limitierenden Faktor für die quantitative Bestimmung von Hg(II) aus wässrigen Festphasenextrakten dar (siehe Abb. 64). Insbesondere Natriumchlorid übt durch seine inhibierende Wirkung auf die Absorption von  $\text{Hg}^0$  in Quecksilber(II)-haltigen Lösungen (ZHAO & ROCHELLE, 1998) einen sensitivitätsmindernden Einfluss aus. Eine hohe Löslichkeit von Quecksilberdampf in salpetersauerer Lösung und der fehlende Einfluss von Chlorokomplexen demonstriert die Überlegenheit dieses Matrixtyps. Andererseits erfordert der Aufschluss von Quecksilber aus organo-mineralischer Feststoffmatrix ein hohes Oxidationspotential, welches nur durch die Verwendung von *aqua regia* erzielt werden kann. Die absolute Empfindlichkeit des BDSR-Systems unter extraktiven Bedingungen nähert sich asymptotisch dem optimierten Standardverfahren und zeigt nur eine geringe Abweichung (1,1 pg) bezüglich dessen charakteristischer Masse ( $m_0$ ).



Die Effizienz des etablierten Systems reflektiert die Synergieeffekte von pH- und pCl-Wert abhängiger Speziation (vgl. Kap. 4.6.2, Abbn. 56 u. 58, S. 75/76 u. Kap. 4.6.3, S. 77), analytspezifischer Selektion (Koordinationsselektivität von Quecksilber, vgl. Kap. 4.6.3, S. 78), physiko-chemischer Optimierungsleistung (vgl. Kap. 4.2, S. 50-66) und die Möglichkeit der Integration dieser Prozesse in eine neuartige Systemarchitektur eines Fließinjektions-Systems zur quantitativen Bestimmung von Quecksilber(II) aus Bodenproben (vgl. Kap. 4.7, S. 80). Die absolute Nachweisgrenze des Verfahrens konnte durch Ermittlung der idealen Gasflussrate ( $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) des Trägergases (Argon), einer Reduzierung der Konzentration der salzsauerer Träger- (Carrier) und Reduktionsmittellösung von drei auf ein Prozent [v/v] und der Verminderung der Konzentration des zur Reduktion von divalentem Quecksilbers ( $\text{Hg}^{2+}$ ) zu elementarem Quecksilberdampf ( $\text{Hg}^0$ ) benötigten Reduktanden (Zinn(II)chlorid um 0,25% auf 0,75% gesenkt werden (siehe Abb. 66). Die Neukonzeption des Fließinjektions-Systems erfolgte mit standardisierten Komponenten (Schlauchleitungen, Mischblock) und garantiert eine hohe

#### Entwicklung der charakteristischen Masse

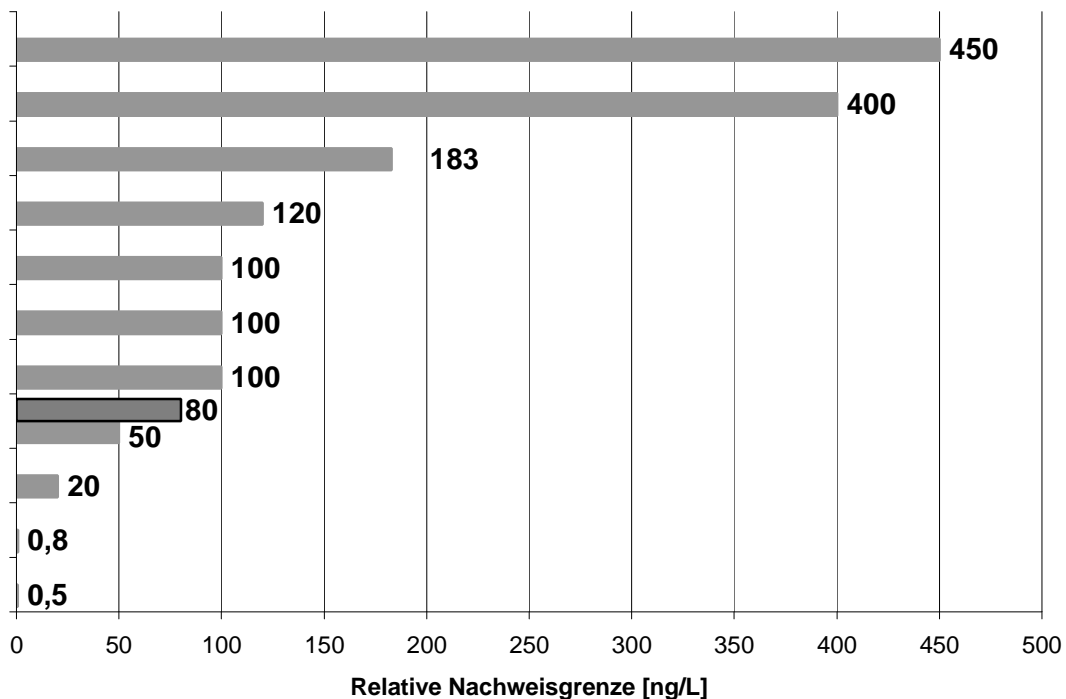


**Abb. 66:** Absolute Sensitivität der untersuchten Verfahren für die quantitative Bestimmung von Hg(II) aus wässrigen (Standardsystem Perkin Elmer u. Standardsystem nach Optimierung) und festphasenextraktiven Matrices (Standardsystem u. BDSR-System) mit der Fließinjektion-Kaltdampf-Atomabsorptions-Spektrometrie (FI-CVAAS).

Reproduzierbarkeit der Methodik. Die motorische Anbindung eines zusätzlichen Fließweges für die BDSR-Lösung wurde innerhalb eines herkömmlichen Fließsystems (FIAS 400, Perkin Elmer) vorgenommen, welches durch einen computergesteuerten Ablauf benutzerinduzierte Fehlereinflüsse minimiert.

Mit der Entwicklung der BDSR-Fließinjektions-Technik für die Kaltdampf-Atomabsorptions-Spektrometrie (BDSR-FI-CV-AAS) konnte die absolute Nachweisgrenze für die Messung von Quecksilber(II) in Bodenproben unter Verwendung eines festphasenextraktiven Aufschlusses um 35,5 auf 26,2 pg gesteigert werden und entspricht damit der absoluten Sensitivität des optimierten Standard-Fließinjektions-Systems (25,1 pg). Der Verbrauch des toxischen Reduktionsmittels wurde um 25% auf  $7,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  (0,75% [m/v]) gesenkt.

Die qualitative Einordnung des erarbeiteten Systems in das Sensitivitätsspektrum moderner CVAAS-Techniken (vgl. Kap. 1.7.5, S. 34) zeigt eine ausgezeichnete Leistungsfähigkeit hinsichtlich der relativen Nachweisgrenze ( $80 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ) der Methode. Der geringe präparative Aufwand vor der Messung, die Möglichkeit der Verwendung leicht verfügbarer Reagenzien und die geringen Kosten ermöglichen eine Analyse von Hg(II) mit ausreichender Sensitivität zur Erfassung geogener Quecksilberkonzentrationen ( $< 100 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ).



**Abb. 67:** Relative Nachweisgrenze des erarbeiteten Verfahrens (dunkelgrau gefärbter Balken) relativ zu modernen atomabsorptionsspektrometrischen Kaltdampfmethode (CVAAS). Die relative Nachweisgrenze beträgt  $80 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ .

## 6 Anwendung des entwickelten Analysenverfahrens zur Bestimmung von Quecksilber(II) in Bodenproben

### 6.1 Chemische Aufbereitung

Vor dem Einbringen der Bodenproben in den Serienextraktor werden die Absorptionsgefäße mit 10 mL 0,5 molarer Salpetersäure gefüllt und auf den Rückflusskühlern angebracht. Um dem Verlust der Absorptionsgefäße während der Aufheizphase (80-100°C) des Extraktors durch Siedeverzug innerhalb des Absorptionsraums vorzubeugen, sollten die Verbindungen zwischen Rückflusskühlern und Absorptionsgefäßen mit Klammern gesichert sein. Von den mechanisch pulverisierten Proben werden jeweils 500 mg in die Aufschlussgefäße des Serienextraktors gegeben. Für die Ermittlung des Quecksilber(II)-Hintergrundwertes der Aufschlussapparatur wird für jede Probenserie ein Reagenz-Blindwert benötigt, der lediglich das für den Aufschluss notwendige nachfolgend genannte Säuregemisch enthält. Anschließend erfolgt die Zugabe von 21 mL konzentrierter Salzsäure und 7 mL konzentrierter Salpetersäure. Ein sofortiges Verschließen der Absorptionsgefäße mit den Rückflusskühlern nach Zugabe der Säuren verhindert einen möglichen Analytverlust durch Austrag über die Gasphase. Den abschließenden Schritt der Vorbereitung stellt die Aktivierung des Kühlwasserkreislaufs dar (Fließrate: 4 L\*min<sup>-1</sup>).

Die thermoelektrische Aufheizung des Extraktors erfolgt unter Verwendung von 10°C Intervallen, beginnend mit einer Temperatur von 55°C. Das Erreichen der jeweiligen Solltemperatur der einzelnen Heizschritte wird durch das Erlöschen einer Leuchtdiode der externen Temperatursteuereinheit des Heizblocks des Serienextraktors angezeigt. Nach Erreichen der Extraktionstemperatur (115°C) siedet das Reaktionsgemisch bei konstanter Temperatur über einen Zeitraum von 2 h.

Um einen möglichen Austrag des Analyten aus dem geschlossenen Extraktorsystem zu verhindern, sollte eine Abkühlungszeit von 3 h eingehalten werden. Das Ausspülen der Reaktionskompartimente des Aufschlussystems (Aufschlussgefäß, Rückflusskühler u. Absorptionsgefäß) erfolgt unter Verwendung von 0,5 molarer Salpetersäure. Zuerst wird der Inhalt des Absorptionsgefäßes in einen Messkolben (Volumen: 100 mL) überführt, der mit etwa 10 mL destilliertem Wasser und 1 mL eines Reaktionsgemisches aus Kaliumdichromat (0,5 % [v/v]) und 1 mL Salpetersäure (32,5 % [v/v]) gefüllt ist. Dieses Additiv verhindert die Reduktion von Hg<sup>2+</sup> in die leichtflüchtige elementare Form (Hg<sup>0</sup>) und somit den Austrag des Determinand-Elements. Das Ausspülen des Absorptionsgefäßes und des

Rückflusskühlers erfolgt mit 5 bzw. 10 mL Salpetersäure o.g. Konzentration. Das Auspülen des Aufschlussgefäßes nach Überführung des Reaktionsgemisches in den Messkolben wird mit einem Volumen von 5 mL Salpetersäure o.g. Konzentration durchgeführt. Abschließend werden die einzelnen Messkolben mit destilliertem Wasser auf ein Endvolumen von 100 mL gefüllt.

Die Abtrennung des unlöslichen Anteil nach der Festphasenextraktion erfolgt durch Filtrierung des Reaktionsgemisches. Die filtrierte Lösung wird in braunen Glasflaschen (Volumen: 100 mL) gekühlt aufbewahrt, um analytelementreduzierenden Photolyseeffekten vorzubeugen.

## 6.2 Probenmessung mit der Kaltdampf-Atomabsorptions-Spektrometrie

Vorbereitender Schritt für die Messung von Quecksilber(II) mit der Kaltdampf-Atomabsorptions-Spektrometrie ist die Herstellung der Reaktionslösungen (Natriumhydroxid- (6 % [m/v]), salzsauere Zinn(II)chlorid- (0,75 % [m/v] Zinn(II)chlorid in Salzsäure (1 % [v/v]) u. salzsauere Trägerlösung (1 % [v/v])) und der wässrigen salzsauerer Standardlösungen (1 % [v/v]) adäquater Analytelementkonzentration für die Kalibrierung der Probenlösungen. Die Verschlauchung des Chemifolds erfolgt entsprechend Abb. 61 (Kap. 4.7, S. 82). Vor jeder Analysensequenz sollten sämtliche Schlauchleitungen und Reaktionsblöcke auf Ihre Dichtheit überprüft und durch einen Spülgang mit destilliertem Wasser gereinigt werden.

Um die Effizienz des Kaltdampfsystems zu verifizieren, wird die flächenintegrierte Absorption einer wässrigen Quecksilber(II)-Standardlösung ( $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  in 1 % HCl [v/v]) gemessen. Diese sollte einen Wert  $> 0,8$  Extinktionseinheiten ( $[As]$ ) aufweisen. Unter Verwendung des optimierten Fließinjektionsprogramms (Tab. 2, Kap. 3.4, S. 45) und einer Temperatur des Quarzrohratomisators (QRA) von  $150^\circ\text{C}$ , wird die Analyse gestartet. Als sinnvoll erwies sich eine Rekalibrierung und Reagenzblindwerterfassung in einem Intervall von 10 Proben. Der Reagenzblindwert sollte eine Konzentration von  $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  nicht überschreiten.

## TEIL II

### 1 Quantitative Bestimmung von Quecksilber(II) in Bodenproben im Rahmen des Projekts Region 10

#### 1.1 Einführung

Das Ziel des Projekts „Region 10“ des Bayerischen Geologischen Landesamts (1997-2002) ist die geowissenschaftliche Datenerhebung in der Planungsregion 10 Ingolstadt und die Darstellung der gewonnenen Information in digitalen Karten. Diese bieten im Rahmen Geographischer Informationssysteme (GIS) ein wertvolles Hilfsmittel für die flächenhafte bzw. räumliche Analyse und ermöglichen durch Anbindung der ermittelten Sachdaten (Attribute) eine solide Planungsgrundlage für eine Vielzahl von wirtschaftlichen und umweltbezogenen Fragestellungen (z.B. Land- u. Forstwirtschaft, Verkehrsplanung, Naturschutz). Ein besonderer Schwerpunkt liegt hierbei auf der systematischen Erfassung von Schadstoffen und der Analyse der Vertikal- und Horizontalverteilung im Boden. Die Anwendung digitaler Daten eröffnet die Möglichkeit, ortsbezogene Informationen (Profilpositionen) mit Sachdaten (Schadstoffgehalten) zu verknüpfen und in Form von Schadstoffkarten flächenhaft darzustellen. Die Sachdatenerhebung erfolgt mit den in den Kapiteln 4.5 (S. 70 ff.), 4.7 (S. 80 ff.) und 4.8 (S. 87 ff.) erarbeiteten Aufschluss- und Analysentechniken (siehe auch Kap. 6, S. 103-104).

Die quantitative Bestimmung von Quecksilber(II) mit einem neuen Bestimmungsverfahren (vgl. Kap. 5, S. 94 ff) wurde anhand von 193 Bodenproben des Projekts „Region 10“ durchgeführt, welche insgesamt 43 Profilpositionen zugeordnet werden können (siehe Abb. 7). Die Profile befinden sich in einem Gebiet im südlichen Bereich der Planungsregion 10, welches im Norden durch die Donau, im Westen durch die östlichen Ausläufer des Donaumooses, im Süden durch die Amper und im Osten durch die Abens flankiert wird. Die Gesamtfläche des Gebiets beträgt 900 km<sup>2</sup>. Die Probenstandorte erstrecken sich im bodenlandschaftlichen Bereich in der Sand-Landschaft und der Löss- und Lösslehm-Landschaft (WITTMANN et al., 1981). Die Bereitstellung der bereits mechanisch aufbereiteten Proben erfolgte durch freundliche Unterstützung des Bayerischen Geologischen Landesamts, das auch die Sachdateninformationen (geographische Koordinaten und Bodenbeschreibungen) zu den einzelnen Profilpositionen zur Verfügung stellte.

## 1.2 Charakterisierung der Bodenproben und Analysenergebnisse

Nachfolgend werden die einzelnen Profilpositionen in tabellarischer Form zusammengefasst (siehe Tab. 1). Neben der Profilnummer (PN) enthält die Darstellung eine Beschreibung des Standorts auf der Standortkundlichen Bodenkarte (SBK), der Bodenform, der Probennummer (Probenidentifikationsnummer des Bayerischen Geologischen Landesamts), des bestimmten Quecksilbergehalts mit der Angabe des Vertrauensintervalls des Mittelwerts  $\Delta x$  (Hg, Dimension:  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) und der geographischen Lagebeziehung (Rechts- und Hochwert).

**Tab. 1:** Profilpositionen im Untersuchungsgebiet der südlichen Planungsregion 10. \*NW entspricht der relativen Nachweisgrenze von  $18 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ .

PN	SBK Blatt-name	Feld-Bodenbeschreibung	Proben Nr.	Hg(II) [ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	$\Delta x$ 0,95	Rechtswert	Hochwert
1	Allershausen	Schluffiges Kolluvium über lehmigen Auenablagerungen	B97-0787	201	4	4472020	5369980
			B97-0788	78	11		
			B97-0789	61	28		
			B97-0790	20	11		
2	Allershausen	Schwach pseudovergleyter Kolluvisol über Gley	B97-0791	90	4	4464280	5370070
			B97-0792	135	19		
			B97-0793	42	11		
			B97-0794	51	34		
3	Petershausen	Ackerbraunerde aus Lösslehm	B96-1040	107	42	4456000	5366100
			B96-1041	<NW*	-		
			B96-1042	37	3		
4	Petershausen	Ackerbraunerde aus lösslehmhaltiger Deckschicht u. tertiären Sanden	B96-1043	77	20	4459940	5370000
			B96-1044	40	4		
			B96-1045	44	5		
5	Petershausen	Braunerdegley aus tertiären Lehmen mit lösslehmhaltiger Deckschicht	B96-1035	133	25	4456000	5370000
			B96-1036	252	14		
			B96-1037	132	24		
			B96-1038	<NW	-		
			B96-1039	140	37		
6	Petershausen	Ackerbraunerde aus lösslehmhaltiger Deckschicht aus tertiären Sanden	B97-0263	132	46	4452100	5370130
			B97-0264	38	14		
			B97-0265	108	28		
			B97-0266	38	2		
7	Pfaffenhofen	Braunerde aus lösslehmhaltiger Deckschicht über tertiären Lehmen	B96-0792	228	42	4472000	5374000
			B96-0792	78	14		
			B96-0792	72	12		
8	Pfaffenhofen	Ackerbraunerde mit lösslehmhaltiger Deckschicht	B970-809	165	34	4467880	5373940
			B970-810	62	6		
			B970-811	82	21		
			B970-812	102	36		

Fortsetzung Tab. 1:

PN	SBK Blattname	Feld-Bodenbeschreibung	Probennr.	Hg(II) [ng·g <sup>-1</sup> ]	Δx 0,95	Rechtswert	Hochwert
9	Pfaffenhofen	Auengley aus holozänen Flußsedimenten	B97-0270	269	40	4463940	5373945
			B97-0271	137	29		
			B97-0272	84	4		
			B97-0273	73	30		
			B97-0274	117	7		
			B97-0275	107	11		
10	Hohenwart	Braunerde aus tertiären Sanden u. Kiesen aus löss- lehmhaltiger Deckschicht	B97-0290	118	7	4460330	5374200
			B97-0291	69	13		
			B97-0292	42	10		
11	Hohenwart	Braunerde aus lösslehmhal- tiger Deckschicht über tertiären Kiesen u. Sanden	B97-0283	1056	43	4456070	5374030
			B97-0284	458	30		
			B97-0285	537	21		
			B97-0286	244	39		
			B97-0287	121	60		
			B97-0288	160	49		
12	Hohenwart	Kolluvium über tertiären Sanden	B97-0296	143	41	4452080	5373820
			B97-0297	96	39		
			B97-0298	56	16		
			B97-0299	42	26		
			B97-0300	65	5		
13	Pfaffenhofen	Ackerbraunerde aus löss- lehmhaltiger Deckschicht über tertiären Sanden u. Kiesen	B96-0789	128	23	4472000	5378000
			B96-0790	64	7		
			B96-0791	20	2		
14	Pfaffenhofen	Rendzina aus tertiärem Lehm mit lösslehmhaltiger Deckschicht	B970-798	232	5	4463480	5377920
			B970-799	135	35		
			B970-800	38	3		
15	Hohenwart	Ackerbraunerde aus tertiä- ren Sanden mit lösslehm- haltiger Deckschicht	B97-0267	126	14	4460000	5378000
			B97-0268	19	26		
			B97-0269	44	6		
16	Hohenwart	Kolluvisol	B97-0293	193	2	4456000	5378015
			B97-0294	119	23		
			B97-0295	92	7		
17	Hohenwart	Braunerde aus miozänen Sanden u. Kiesen	B96-1031	107	15	4452000	5378000
			B96-1032	121	29		
			B96-1033	35	12		
			B96-1034	56	28		
18	Pfaffenhofen	Ackerbraunerde aus löss- lehmhaltiger Deckschicht über tertiären Lehmen	B96-0783	127	9	4471940	5382100
			B96-0784	48	4		
			B96-0785	94	8		
19	Pfaffenhofen	Ackerregosol aus tertiären Sanden	B96-0786	227	40	4468000	5382100
			B96-0787	126	73		
			B96-0788	<NW	-		
20	Pfaffenhofen	Ackerbraunerde aus tertiä- ren Sanden mit lösslehm- haltiger Hauptlage	B970-795	104	5	4463930	5381930
			B970-796	21	5		
			B970-797	39	5		

Fortsetzung Tab. 1:

PN	SBK Blattname	Feld-Bodenbeschreibung	Probennr.	Hg(II) [ng·g <sup>-1</sup> ]	$\Delta x$ 0,95	Rechtswert	Hochwert
21	Hohenwart	Schwach podsolige Braunerde aus tertiären Kiesen u. Sanden	B97-0276	397	15	4460080	5382000
			B97-0277	1078	20		
			B97-0278	339	18		
			B97-0279	208	5		
			B97-0280	90	18		
			B97-0281	<NW	-		
22	Hohenwart	Braunerde aus tertiären Sanden mit lösslehmhaltiger Deckschicht	B96-1026	144	24	4456080	5381980
			B96-1027	123	17		
			B96-1028	22	5		
			B96-1029	39	3		
			B96-1030	20	10		
23	Hohenwart	Gley aus holozänen Talsedimenten	B97-0301	189	3	4451970	5384000
			B97-0302	62	9		
			B97-0303	25	5		
			B97-0304	110	5		
24	Geisenfeld	Ackerkolluvisol über tertiären Sanden	B96-0806	261	56	4472000	5386000
			B96-0807	46	6		
			B96-0809	22	5		
			B96-0810	31	5		
25	Geisenfeld	Regosol aus tertiären Sanden mit lösslehmhaltiger Deckschicht	B96-1019	362	19	4474000	5385980
			B96-1021	445	16		
			B96-1022	253	23		
			B96-1023	28	5		
			B96-1024	<NW	-		
			B96-1025	<NW	-		
26	Geisenfeld	Regosol aus tertiären Sanden	B96-0799	244	2	4463940	5385960
			B96-0800	38	19		
			B96-0801	<NW	-		
27	Reichertshofen	Regosol aus OSM-Sanden mit Deckschicht	B96-0210	138	23	4460000	5386000
			B96-0211	<NW	-		
28	Reichertshofen	Gley aus holozänen Sedimenten über Niedermoortorf	B96-0212	134	35	4456000	5386000
			B96-0213	26	5		
			B96-0214	44	30		
			B96-0215	25	4		
			B96-0216	44	20		
			B96-0217	808	65		
29	Reichertshofen	Podsol Braunerde aus OSM-Kies mit geringmächtiger äolischer Deckschicht	B96-0138	466	14	4452000	5386000
			B96-0139	617	10		
			B96-0140	574	31		
			B96-0141	144	27		
			B96-0142	173	14		
			B96-0143	77	28		
			B96-0144	61	9		
			B96-0145	120	42		
30	Geisenfeld	Braunerde aus tertiären Sanden u. Kiesen	B96-0802	191	15	4472980	5389880
			B96-0803	<NW	-		
			B96-0804	49	7		
			B96-0805	19	5		



Fortsetzung Tab. 1:

PN	SBK Blattname	Feld-Bodenbeschreibung	Probennr.	Hg(II) [ng·g <sup>-1</sup> ]	$\Delta x$ 0,95	Rechtswert	Hochwert
31	Geisenfeld	Podsol-Braunerde aus Sanden der OSM	B96-0158	933	33	4468050	5390000
			B96-0159	441	6		
			B96-0160	1502	78		
			B96-0161	473	21		
			B96-0162	232	12		
			B96-0163	214	11		
			B96-0164	178	21		
			B96-0165	31	3		
		B96-0166	<NW	-			
32	Geisenfeld	Braunerde aus OSM-Sanden mit Deckschicht	B96-0189	139	7	4464000	5389950
			B96-0190	158	14		
			B96-0191	<NW	-		
33	Reichertshofen	Braunerde aus Flugsand über OSM-Sand	B96-0154	87	5	4460000	5390000
			B96-0155	44	8		
			B96-0156	57	6		
			B96-0157	<NW	-		
34	Reichertshofen	Braunerde aus OSM-Sand	B96-0147	461	24	4456000	5390000
			B96-0148	523	18		
			B96-0149	231	10		
			B96-0150	98	8		
			B96-0151	145	42		
			B96-0152	112	51		
35	Reichertshofen	Braunerde aus tertiären Sanden	B96-0218	47	3	4452000	5390000
			B96-0219	24	4		
			B96-0220	23	8		
36	Geisenfeld	Gley-Vega aus quartären Lehmen u. Sanden	B96-0184	112	70	4472080	5394120
			B96-0185	117	54		
			B96-0186	46	29		
			B96-0187	117	26		
			B96-0188	<NW	-		
37	Geisenfeld	Bleichgley-Podsol	B96-0174	481	17	4468000	5394000
			B96-0175	564	14		
			B96-0176	521	19		
			B96-0177	181	28		
			B96-0178	58	38		
			B96-0179	22	5		
			B96-0180	<NW	-		
			B96-0181	<NW	-		
			B96-0182	<NW	-		
			B96-0183	<NW	-		
38	Geisenfeld	Humusreicher Gley aus quartären Kiesen u. Sanden	B96-0168	87	8	4464000	5394000
			B96-0169	44	3		
			B96-0170	<NW	-		
			B96-0171	<NW	-		
			B96-0172	26	12		
			B96-0173	<NW	-		
39	Reichertshofen	Braunerde-Gley aus quartären Lehmen u. Sanden	B96-0206	64	3	4459810	5393800
			B96-0207	24	13		
			B96-0208	52	15		
			B96-0209	19	5		

Fortsetzung Tab. 1:

PN	SBK Blattname	Feld-Bodenbeschreibung	Probennr.	Hg(II) [ng·g <sup>-1</sup> ]	$\Delta x$ 0,95	Rechtswert	Hochwert
40	Reichertshofen	Gley aus Flussmergel über quartären Schottern	B96-0197	84	0	4456000	5394000
			B96-0198	74	20		
			B96-0199	267	41		
			B96-0200	<NW	-		
			B96-0201	33	16		
41	Reichertshofen	Niedermoorgley aus Niederterassenschottern	B96-0202	292	13	4452000	5394000
			B96-0203	66	9		
			B96-0204	36	18		
			B96-0205	47	6		
42	Vohburg	Auengley aus holozänen Schluffen u. Lehmen	B96-1013	73	0	4471940	5397980
			B96-1014	191	22		
			B96-1015	47	3		
			B96-1016	131	22		
			B96-1017	97	34		
			B96-1018	26	5		
43	Vohburg	Gley aus pleistozänen Schottern	B96-0192	159	20	4467990	5397980
			B96-0193	139	33		
			B96-0194	<NW	-		
			B96-0195	<NW	-		
			B96-0196	<NW	-		

Nachfolgend (Abbn. 1 bis 6) ist die Vertikalverteilung der Quecksilber(II)-Gehalte ([ng·g<sup>-1</sup>]) für die in Tabelle 1 beschriebenen Profilpositionen dargestellt.

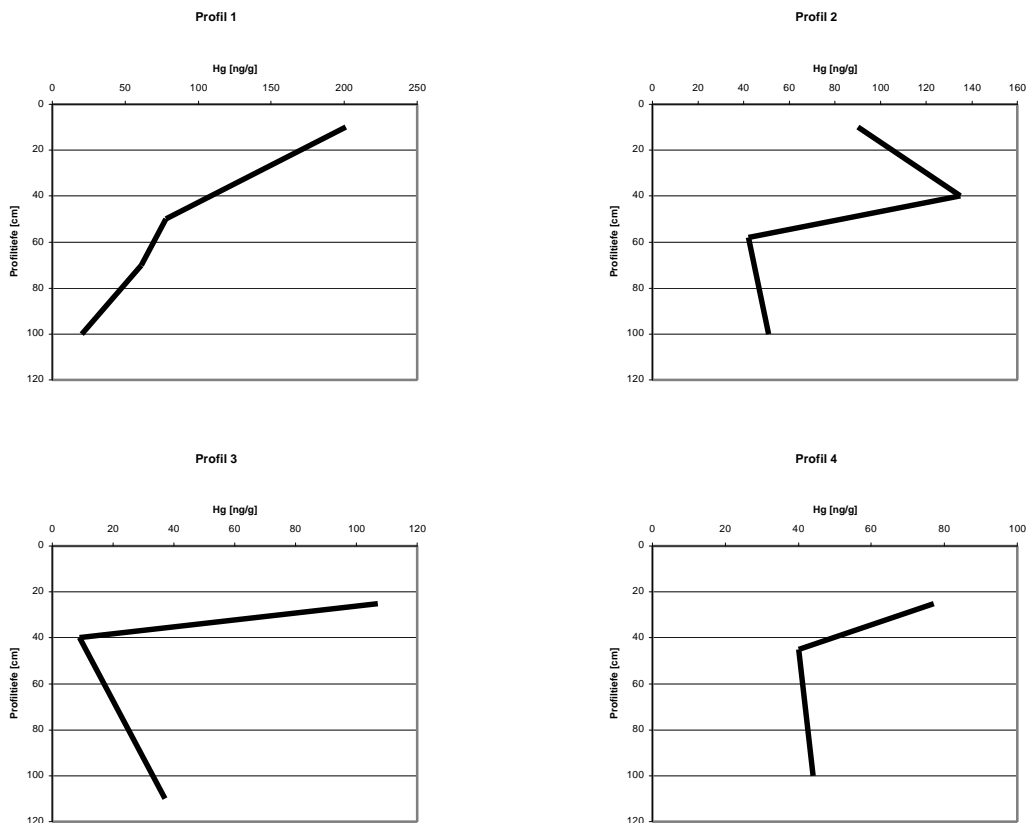


Abb. 1: Vertikalverteilung von Quecksilber(II) in den Profilpositionen 1 bis 4.

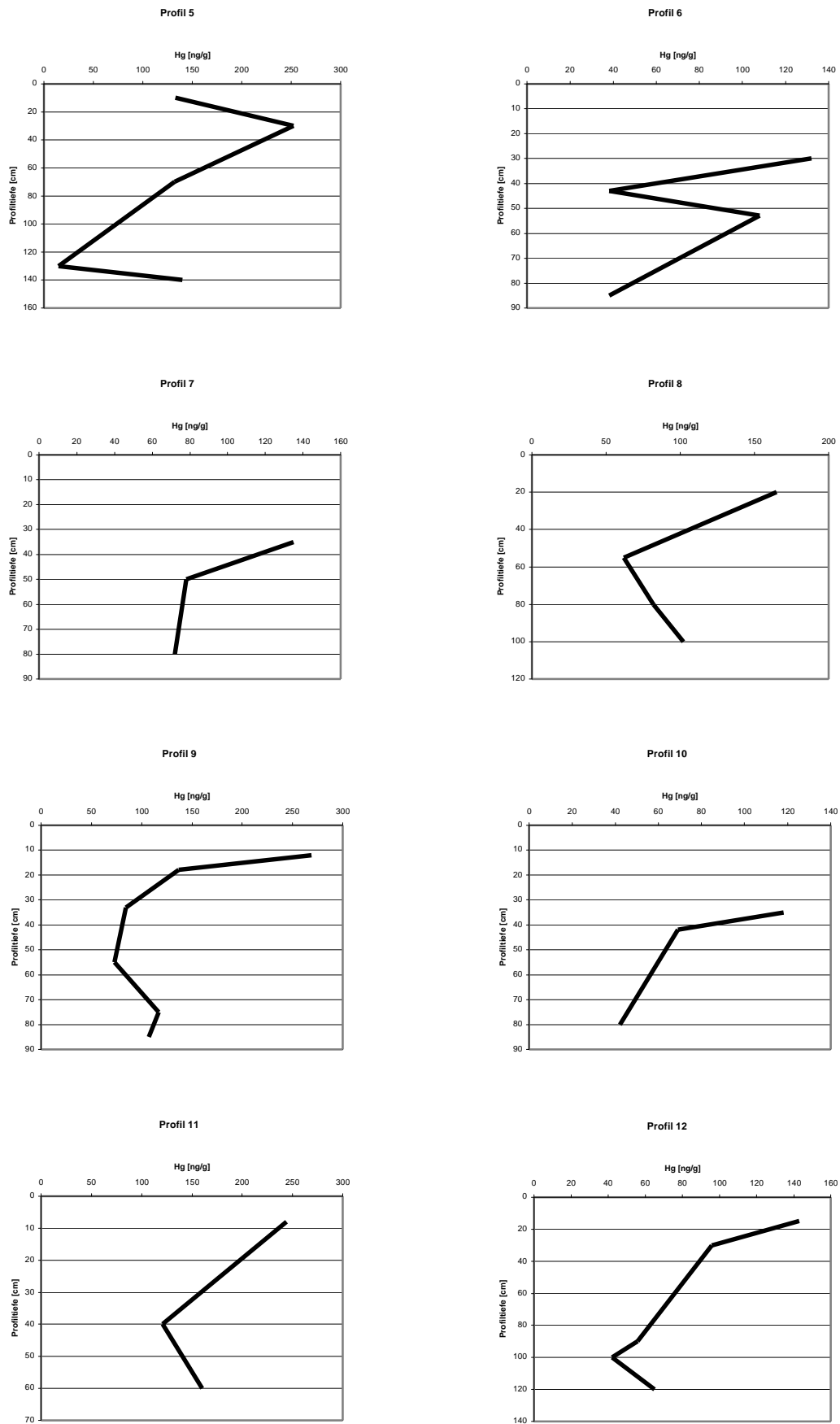


Abb. 2: Vertikalverteilung von Quecksilber(II) in den Profilpositionen 5 bis 12.

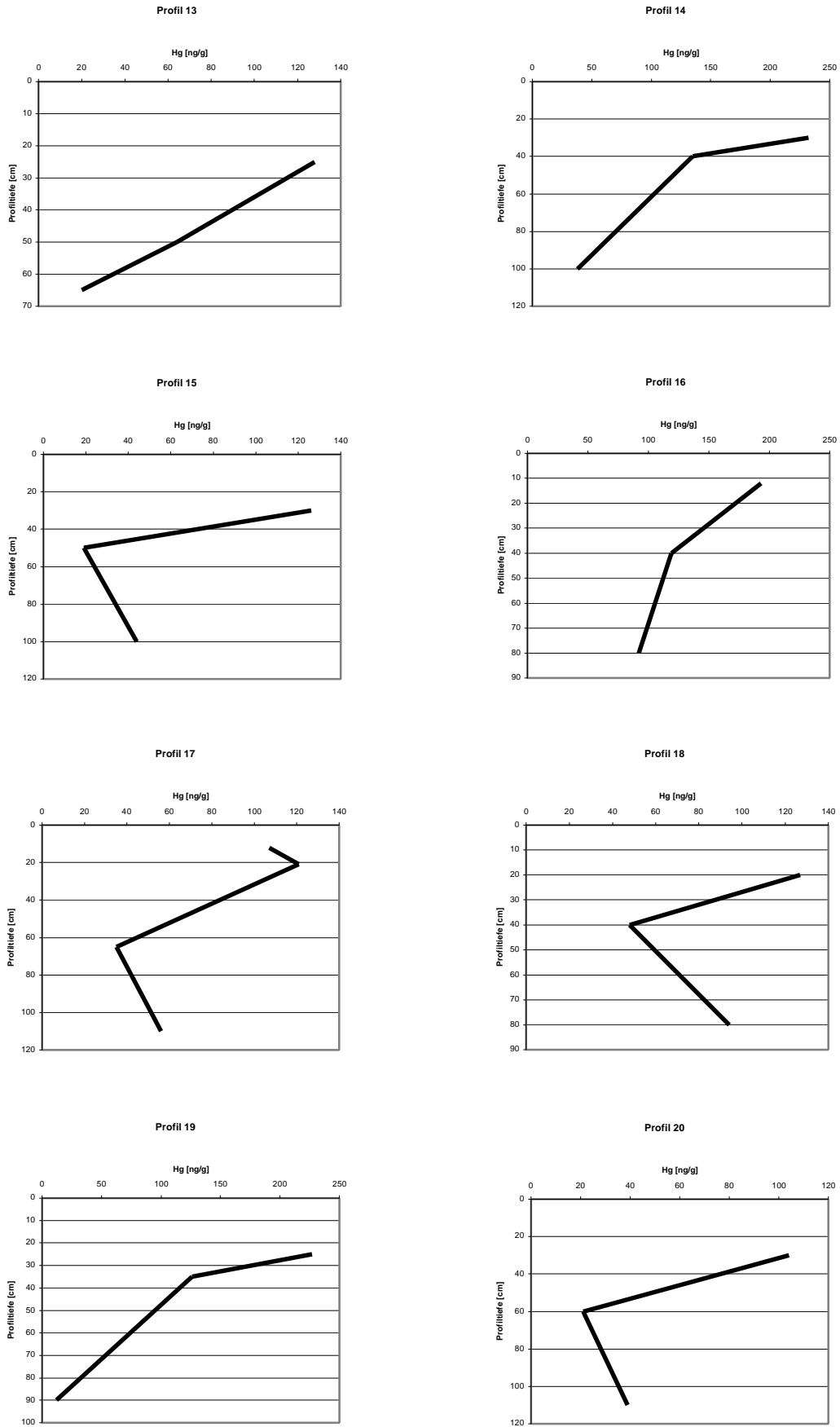


Abb. 3: Vertikalverteilung von Quecksilber(II) in den Profilpositionen 13 bis 20.

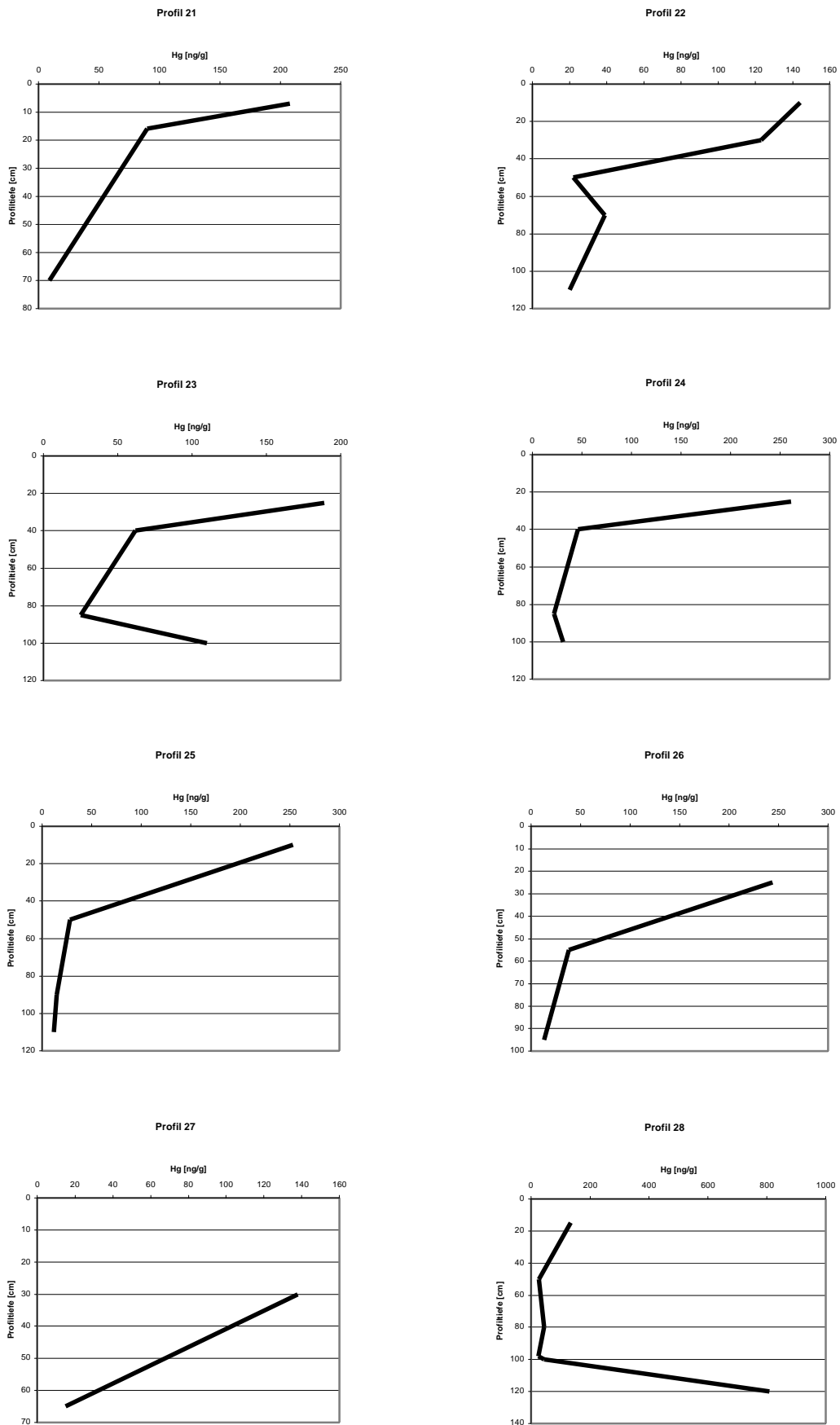


Abb. 4: Vertikalverteilung von Quecksilber(II) in den Profilpositionen 21 bis 28.

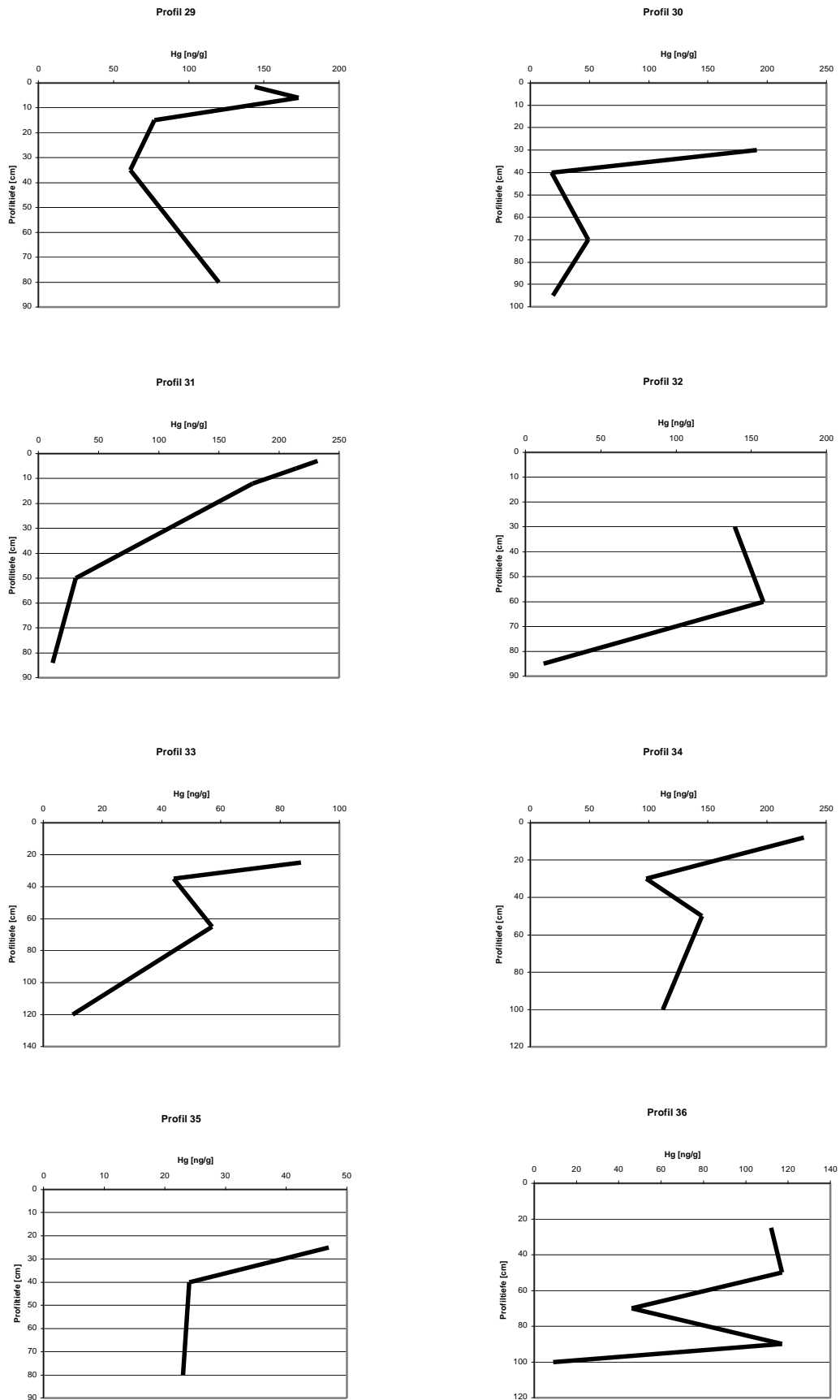
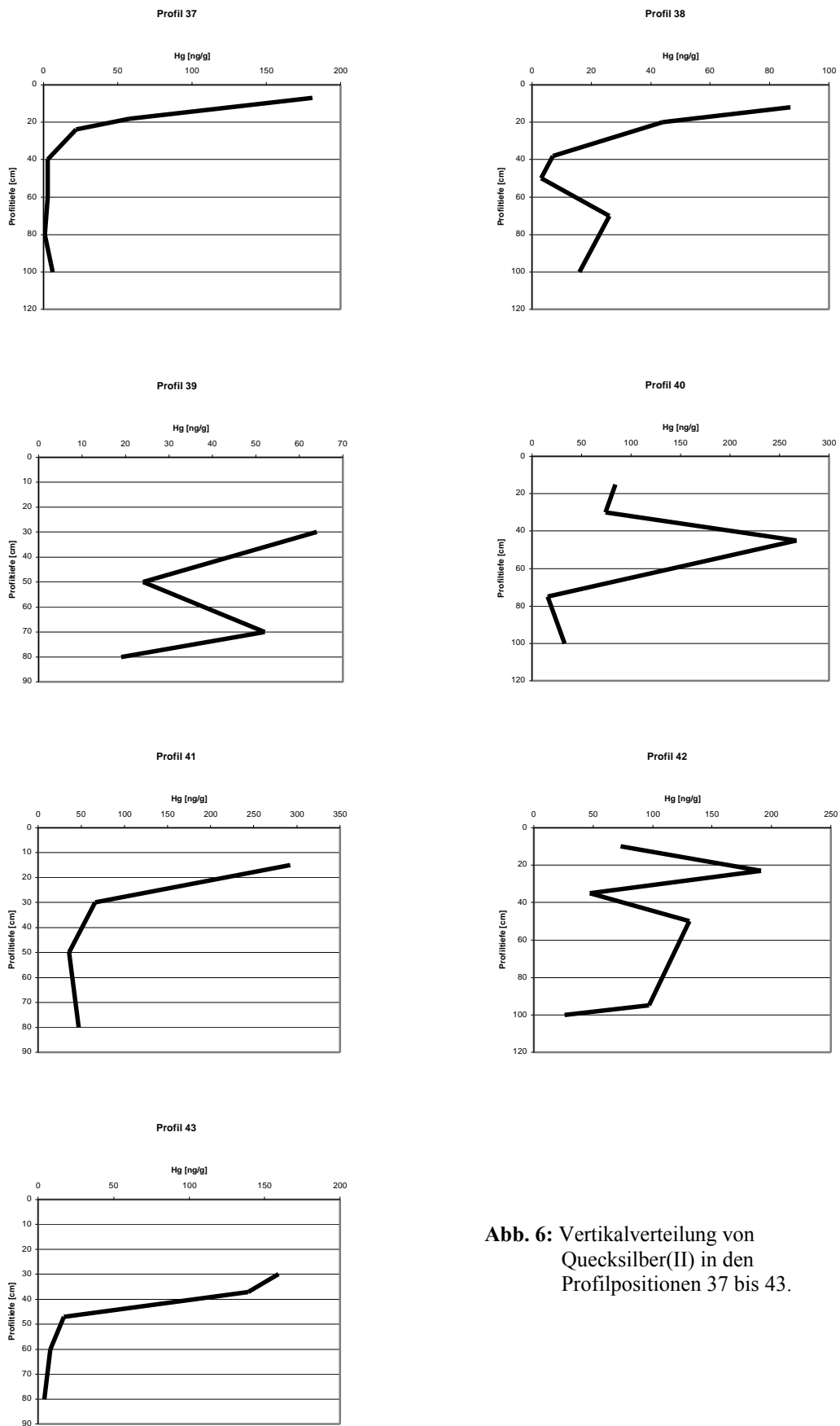


Abb. 5: Vertikalverteilung von Quecksilber(II) in den Profilpositionen 29 bis 36.



**Abb. 6:** Vertikalverteilung von Quecksilber(II) in den Profilpositionen 37 bis 43.

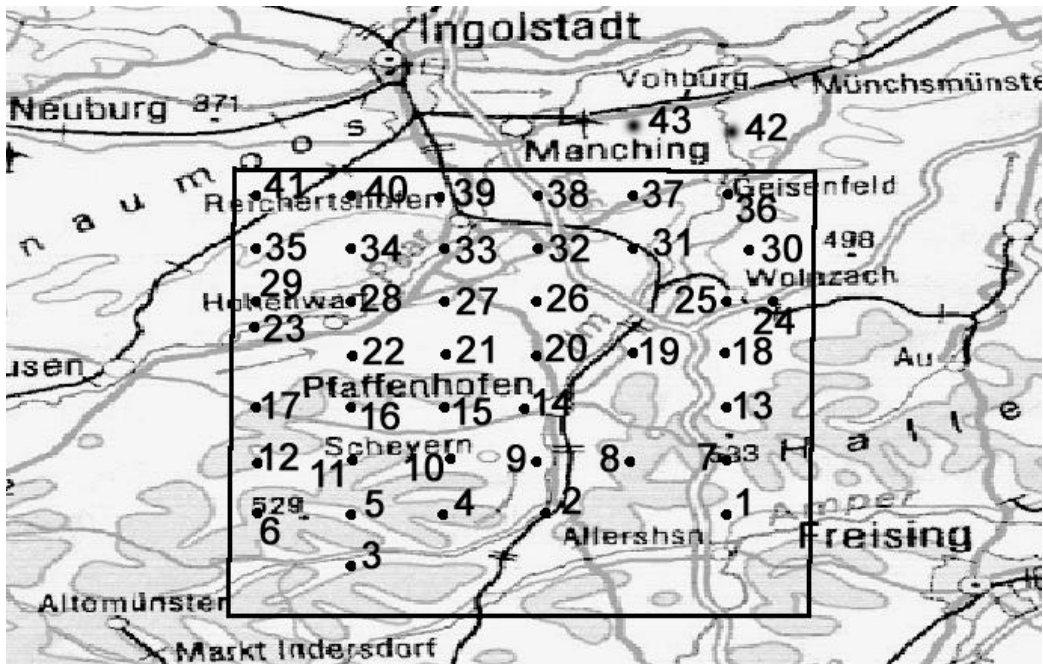


Abb. 7: Standorte der Profilpositionen in der südlichen Planungsregion 10. Die Probennahmepunkte sind in der Form eines Raster angeordnet.

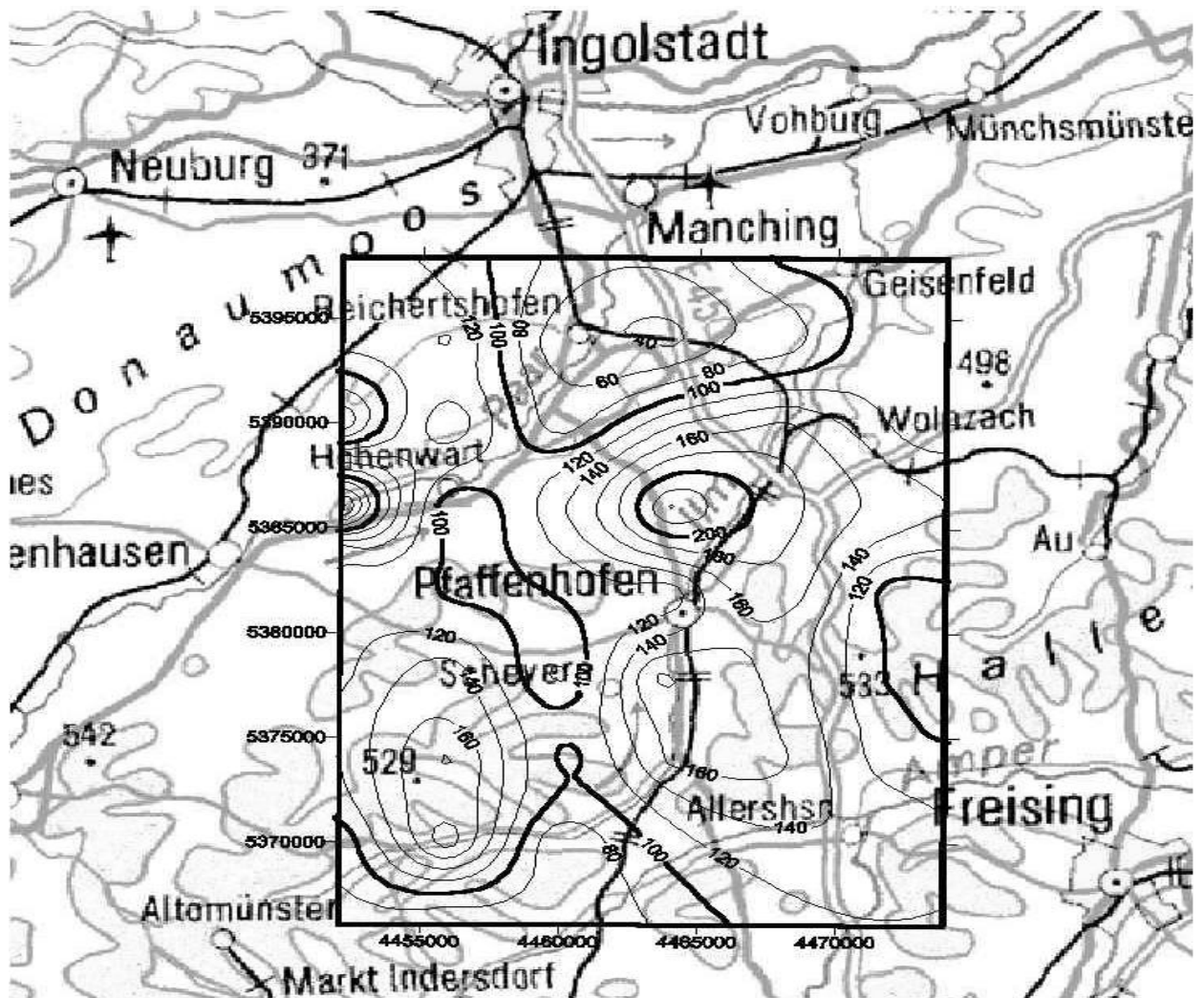


Abb. 8: Horizontalverteilung von Hg(II) [ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ] im Untersuchungsgebiet der südlichen Planungsregion 10.



### 1.2.1 Vertikalverteilung von Quecksilber(II) in den untersuchten Bodenprofilen

#### a. Grundwasserferne (terrestrische) Böden

Die Standorte von 31 untersuchten Bodenprofilen innerhalb der südlichen Planungsregion 10 lassen sich den grundwasserfernen Bodentypen zuordnen. Elf Profilpositionen (Abb. 1: Profile 1, 3, Abb. 2: Profile 5, 8, Abb. 3: Profile 13, 14, 15, 16, 18, 19, 20) repräsentieren Böden aus Überdeckungen des Pleistozäns. Die Tiefenverteilung von Quecksilber(II) in Braunerden aus Lößlehm (Abb. 1: Profil 1, Abb. 2: Profil 8, Abb. 3: Profile 13, 15), Braunerden aus Lößlehmfließerde (Abb. 1: Profil 3, Abb. 3: Profil 18) und sandig-lehmigen Braunerden (Abb. 2: Profil 5, Abb. 3: Profile 14, 16, 19, 20) zeichnet sich durch einen maximalen Hg(II)-Konzentrationswert in einer Profiltiefe zwischen 10 und 30 cm aus. Das größte Konzentrationsspektrum zeigen sandig-lehmige Braunerden (100 bis 250 ng\*g<sup>-1</sup>) und Braunerden aus Lößlehm (120 bis 200 ng\*g<sup>-1</sup>). Der Schwankungsbereich der Quecksilbermaximalkonzentration von Braunerden aus Lößlehmfließerde (110 bis 130 ng\*g<sup>-1</sup>) weist eine relativ geringe Variation der Absolutwerte auf und liegt im Bereich der Minimal-Absolutkonzentrationen sandig-lehmiger und lößlehmführender Braunerden. Eine signifikante Bedeutung hinsichtlich der Quecksilber(II)-Konzentration als Funktion der Profiltiefe ist zwischen 40 und 60 cm zu beobachten. Neben einer linearen Abnahme der Konzentration mit zunehmender Bodentiefe in Braunerden aus Lößlehm (Abb. 1: Profil 1, Abb. 3: Profil 13) und sandig-lehmigen Braunerden (Abb. 2: Profil 5, Abb. 3: Profile 14, 19, 20) weisen diese Bodentypen ansteigende Konzentrationswerte (Braunerde aus Lößlehm: Abb. 2: Profil 8, Abb. 3: Profil 15; sandig-lehmige Braunerden: Abb. 3: Profil 20) auf, welche sich in relativen Maximalwerten zwischen 40 und 100 ng\*g<sup>-1</sup> äußern. Einen ähnlichen Konzentrationsverlauf zeigen die untersuchten Profile in Braunerden aus Lößlehmfließerde (Abb. 1: Profil 3, Abb. 3: Profil 18). Profil 5 (Abb. 2: Sandig-lehmige Braunerde) weist mit einem relativen Maximum von 150 ng\*g<sup>-1</sup> eine hohe Quecksilber(II)-Konzentration in einer Profiltiefe von 140 cm auf und übersteigt den geogenen Grenzwert (100 ng\*g<sup>-1</sup>, SCHUSTER, 1991), der von den übrigen Profilen in Böden aus Überdeckungen des Pleistozäns in einer Tiefe von 20 bis 80 cm unterschritten wird.

Neben Böden aus pleistozänen Überdeckungen lassen sich 20 Bodenprofile sandigen Ablagerungen des Tertiärs (OSM) zuordnen (Abb. 1: Profil 4, Abb. 2: Profile 10, 11, 12, Abb. 3: Profil 17, Abb. 4: Profile 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, Abb. 5: Profile 29, 30, 31, 33, 34, 35). Die als Braunerden zu charakterisierenden Böden variieren in ihrer Zusammensetzung

von kiesig-sandig (Abb. 2: Profil 11, Abb. 4: Profile 21, 25, 27), sandig (Abb. 1: Profil 4, Abb. 3: Profil 17, Abb. 4: Profile 22, 23, 26, Abb. 4: Profile 29, 31, 33, 34, 35), lehmig bis stark lehmig (Abb. 2: Profile 10, 12) und lößlehmhaltig (Abb. 5: Profil 30). Profil 24 (Abb. 4) stellt ein sandig bis lehmiges Kolluvium dar. Die Absolutwerte der Quecksilber(II)-Konzentration werden in einer Tiefe bis 25 cm erreicht. Die Variationsbreite kiesig-sandiger bis sandiger Braunerden beträgt  $170 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  (80 bis  $250 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ), bei lehmiger bzw. lehmig sandiger Bodenbeschaffenheit  $130 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  ( $140$  bis  $270 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Der Profiltiefenbereich zwischen 15 und 50 cm zeigt für sandig-kiesige und sandige Braunerden eine Dominanz stetiger (Abb. 4: Profile 26, 27, Abb. 5, Profil 31) und verminderter (Abb. 2: Profil 11, Abb. 4: Profile 21, 23, 25) Konzentrationsgradienten während bei Braunerden lehmig-sandiger Bodenzusammensetzung verminderte Konzentrationsgradienten zu beobachten sind. Der Konzentrationsbereich geogener Quecksilbergehalte wird von den Böden aus Ablagerungen des Tertiärs in einer Tiefe bis 45 cm erreicht.

Für die Profilpositionen 11 (Abb. 2), 21, 25 (Abb. 4, kiesig-sandige Braunerde) und 29, 31 und 34 (Abb. 5, sandige Braunerde) wurden die Quecksilber(II)-Gehalte in der humosen Auflage des Profils (bis 10 cm) bestimmt. Diese liegen in einem Konzentrationsintervall zwischen  $340$  und  $1100 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  für kiesig sandige bzw.  $440$  und  $1500 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  für sandige Braunerden (siehe Tab. 1, S. 106 ff).

Die Bodenprofile 6 und 7 (Abb. 2) sind schluffreichen und tonigen Böden aus Ablagerungen des Tertiärs (OSM) zuzuordnen. Die maximale Quecksilberkonzentrationen im Profil einer Braunerde aus glimmerreichem bis schluffig-lehmigem Molassematerial (Abb. 2: Profil 6) und einer lehmigen, schwach pseudovergleyten Braunerde (Abb. 2: Profil 7) liegt zwischen  $130$  und  $140 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  in einer Tiefe von 30 bis 35 cm. In beiden Profilen wird der geogene Grenzwert in einer Bodentiefe zwischen 35 und 45 cm unterschritten. Einem verminderten Konzentrationsgradienten (lehmige Braunerde) steht eine ansteigender Quecksilber(II)-Konzentration (glimmerreiche Braunerde) in einer Profiltiefe zwischen 45 und 85 cm gegenüber, welche den geogenen Schwellenwert ( $100 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) nur geringfügig übersteigt.

### b. Grundwasserböden (semiterrestrisch) und Moore

Die Standorte von 12 Profilen sind semiterrestrischen Böden und Mooren zuzuordnen (Abb. 1: Profil 2, Abb. 2: Profil 9, Abb. 4: Profil 28, Abb. 5: Profile 32, 36, Abb. 6: Profile 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43). Als Beispiele für die vertikale Quecksilber(II)-Verteilung in Gleyen und Übergangsformen aus carbonathaltigen, meist sand- und kiesreichen Ablagerungen der Donau sind vier Bodenprofile (Abb. 6: Profile 40, 41, 42, 43) zu nennen. Die absolute Quecksilber(II)-Konzentration von Gleyen und Übergangsformen aus Flussmergel über carbonathaltigen Donauschottern (Abb. 6: Profil 40) und aus holzänen Schluffen und Lehmen (Abb. 6: Profil 42) liegt zwischen 270 und 190  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  für einen Profiltiefenbereich von 20 bzw. 45 cm. Beide Profile zeigen eine kohärente Entwicklung der Analytverteilung zwischen 40 und 60 cm (Gley aus Flussmergel) bzw. 20 und 40 cm (schluffig-lehmiger Gley) Bodentiefe hinsichtlich des Konzentrationsgradienten im mittleren Profiltiefenbereich. Beide Gleyformen oszillieren im Bereich des Schwellenwerts der geogenen Hintergrundkonzentration, wobei diese in einer Bodentiefe von 70 cm (Gley aus Flussmergeln) bzw. 80 cm (Gley aus holozänen Lehmen und Schluffen) endgültig unterschritten wird.

Gleye aus lehmigen Talsedimenten über carbonathaltigen Donauschottern (Abb. 6: Profile 41, 43) weisen eine maximale Quecksilber(II)-Konzentration zwischen 150 (Abb. 6: Profil 43) und 300  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  in einer Tiefe von 15 bzw. 30 cm auf. Auffällig ist ein ähnlicher Konzentrationsgradient mit einer Konzentrationsabnahme über einen geringen Profiltiefenbereich von 10 bis 15 cm. Geogene Konzentrationen werden in 30 cm (Abb. 6: Profil 41) bzw. 40 cm (Abb. 6: Profil 43) erreicht.

Sieben Profilstandorte (Abb. 1: Profil 2, Abb. 2: Profil 9, Abb. 5: Profile 32, 36, Abb. 6: Profile 37, 38, 39) gehören zu Gleyen und deren Übergangsformen aus meist carbonatfreien Talsedimenten sandiger bzw. lehmiger Zusammensetzung. Die Tiefenverteilungsprofile lehmiger Gley-Braunerde (Abb. 6: Profil 39), Braunerde-Gleye (Abb. 1: Profil 2, Abb. 5: Profil 36) und eines Gleys lehmiger Beschaffenheit (Abb. 2: Profil 9) weisen mit Quecksilber(II)-Gehalten zwischen 60 und 280  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  eine hohe Variabilität der Absolutkonzentrationen in einer Bodentiefe zwischen 10 und 50 cm auf. Hinsichtlich der Verteilung des Analyten ist, wie schon bei den Gleyen und Übergangsformen aus carbonathaltigen Donauschottern beschrieben, eine Oszillation unterschiedlicher Intensitäten der

Konzentrationen ab einer Profiltiefe von 20 cm zu beobachten, welche als relative Maxima den Absolutwert der Verteilung (Abb. 5: Profil 36) erreichen können. Die endgültige Unterschreitung des Schwellenwertes des natürlichen Untergrundwerts ( $100 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) wird in Bodentiefen zwischen 50 und 100 cm erreicht (Braunerde-Gleye). Profil 9 (Abb. 2) zeigt in einer Bodentiefe von 75 cm eine relative Annäherung an den geogenen Konzentrationsbereich, der zwischen 30 und 65 cm unterschritten wird.

Gleye und Übergangsformen aus carbonatfreien Talsedimenten sandiger Zusammensetzung (Abb. 5: Profil 32, Abb. 6: Profil 37) unterliegen keinem Trend in der vertikalen Quecksilber(II)-Konzentrationsverteilung. Absolute Werte von 150 bis  $200 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  werden in einer Tiefe von 60 (Abb. 5: Profil 32) bzw. 10 cm (Abb. 6: Profil 37) erreicht. Beide Konzentrationsprofile weisen keine relativen Maxima auf. Der Bereich geogener Konzentrationen wird in Profiltiefen von 70 (Abb. 5: Profil 32) bzw. 15 cm (Abb. 6: Profil 37) erreicht, wobei sich in der letztgenannten Verteilungskurve die Konzentration asymptotisch Gehalten unterhalb der Nachweisgrenze des analytischen Verfahrens ( $18 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) nähert. Die Bestimmung der Quecksilber(II)-Gehalte in der humosen Auflage von Profil 37 (Abb. 6) ergab Werte zwischen 480 und  $570 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Profil 28 (Abb. 4) ist als einziges der untersuchten Profile den Mooren (Niedermoor) zuzuordnen. Die maximale Quecksilber(II)-Konzentration von  $808 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  wird mit einem hohen Konzentrationsgradienten ab 100 cm Bodentiefe in einer Tiefe von 120 cm erreicht, während in der vertikalen Verteilung zwischen 30 und 100 cm der Bereich geogener Konzentrationen unterschritten wird.

### 1.2.2 Horizontalverteilung von Quecksilber(II) im Untersuchungsgebiet

Bezüglich der räumlichen Ausdehnung der Quecksilber(II)-Konzentrationswerte bis zu einer Bodentiefe von 50 cm (siehe Abb. 8) ist in der nordwestlichen Randlage des untersuchten Gebiets eine Maximalverteilung bis  $260 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  im Einzugsbereich der Paar im Bereich Hohenwart zu beobachten. Der Schwellenwert geogener Konzentrationen ( $< 100 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) wird durch steile Konzentrationsgradienten in einer Entfernung zwischen 2,5 und 5 km südöstlich bzw. nordöstlich von Hohenwart erreicht. Westlich des Ilmtales ca. 5 km nördlich von Pfaffenhofen werden maximale Gehalte bis  $220 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  erzielt, welche höhere Konzentrationsgradienten hinsichtlich des Erreichens natürlicher (geogener) Werte im

nördlichen und westlichen Bereich und verminderte Gradienten im östlichen und südlichen Bereich aufweisen. Maximale Werte bis  $180 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  liegen im Gebiet südlich und östlich von Scheyern vor. Im Südosten des Untersuchungsgebiets erreicht die  $140 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  Konzentrations-Isolinie die Amper 1 km nordwestlich von Allershausen. Die minimalen Durchschnittsgehalte von Quecksilber(II) bis zu einer Bodentiefe von 50 cm liegen oberhalb von  $120 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  im äußersten Südosten der südlichen Planungsregion 10.

### 1.2.3 Diskussion und Zusammenfassung

In der vertikalen Quecksilber(II)-Verteilung terrestrischer Böden dominieren erhöhte Konzentrationen in einem Profiltiefenbereich zwischen 10 und 35 cm. Böden aus sandigen Ablagerungen des Tertiärs weisen mit maximalen Gehalten zwischen  $80$  und  $270 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  eine geringfügig höhere Variationsbreite als pedogene Edukte aus Überdeckungen des Pleistozäns auf ( $100$  bis  $250 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ), deren schluffige bis tonige Äquivalente reduzierte maximale Konzentrationen im mittleren Bereich des Konzentrationsintervalls (bis  $150 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reflektieren. Der genannte Profiltiefenbereich entspricht pedologisch einem humosen oder durch Pflugarbeit gelockertem Ah- bzw. Ap-Horizont (WITTMANN & HOFMANN, 1981) tonig-schluffiger bis lehmig-sandiger Zusammensetzungen. Die vertikale Verteilung im Profil wird durch oberflächenaktive Bodenbestandteile (Humin-/Fulvosäuren bzw. Sesquioxide) als Funktion des pH-Wertes gesteuert, welcher die Adsorption von Schwermetallen im Boden reguliert (SCHUSTER, 1991). Ein vorherrschend saueres Milieu (pH 3,9 bis 4.7) begünstigt die Immobilisierung von Quecksilber(II) an organische Partikel, während schwach saure bis leicht alkalische Bedingungen (6.2 bis 8.2) die Retention des Analyten an Eisenoxide und Tonminerale ermöglichen. Neben dem pH Wert und der Bodenzusammensetzung kann die Kompaktionsdichte bzw. Durchlüftung des Bodenkörpers im Tiefenintervall von B- bzw. C-Horizonten des Profils ( $> 25$  cm) als Folge agrotechnischer Bodenbearbeitung einen Einfluss auf die Quecksilber(II)-Verteilung als Funktion der Bodentiefe ausüben. Verdeutlicht wird dieser Sachverhalt durch signifikante Änderung der Konzentrationsgradienten in Profiltiefen zwischen 15 und 50 cm Bodentiefe, welcher den Bereich geogener Hintergrundwerte ( $< 100 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) in tiefere Bodenregionen verschiebt.

Semiterrestrische Böden und Moore zeigen mit maximalen Quecksilber(II)-Konzentrationen in Bodentiefen zwischen 10 und 50 cm eine höhere Variabilität in der vertikalen Analytverteilung im Bodenprofil. Neben humosen (Ah) und anmoorig (Aa) bis torfigen (nH)

Oberbodenhorizonten bestimmen vor allem durch Grundwasserspiegeländerung beeinflusste Bodenschichten (G-Horizonte) neben humosen B-Horizonten toniger bis sandiger Zusammensetzung die Schwermetallvertikalverteilung. Die höchste Variationsbreite der Quecksilber(II)-Maximalkonzentrationen zeigen Gleye und Übergangsformen aus meist carbonatfreien lehmigen bis sandigen Talsedimenten im Bereich des Tertiärhügellandes ( $60$  bis  $280 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ), gefolgt von carbonathaltigen, vorwiegend lehmigen Ablagerungen der Donau ( $150$  bis  $300 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) und carbonathaltigen, sandig bis kiesigen Gleyen und Übergangsformen (Ablagerungen der Donau,  $190$  bis  $270 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Auffallend ist die Tendenz der zuerst und zuletzt genannten Formen hinsichtlich einer Oszillation der Quecksilber(II)-Werte, welche möglicherweise einen synergetischen Effekt von bevorzugter Bodendurchlässigkeit (sandig) und schwankendem Reduktionspotential (Eh) im Bereich des G-Horizonts darstellt. Der geogene Konzentrationsintervall wird zwischen  $30$  und  $100 \text{ cm}$  Bodentiefe erreicht.

Stark erhöhte Werte ( $> 1500 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) sind in den Humusauflagen einiger Profile terrestrischer und semiterrestrischer Böden zu beobachten. Eine mögliche Erklärung ist die durch atmosphärische Exposition gesteigerte Deposition von dampfförmigen (elementarem) Quecksilber. Bakterielle Organismen in der organischen Substanz (Laub- und Nadelstreu) überführen elementares Quecksilber in die zweiwertige Form und akkumulieren das Analytelement.

Die Beschreibung der räumlichen Entwicklung der Quecksilber(II)-Verteilung (siehe Abb. 8) für den arithmetischen Mittelwert der Konzentrationen im Profilbereich bis  $50 \text{ cm}$  Bodentiefe demonstriert eine mögliche Abhängigkeit der lateralen Entwicklung der Konzentrationsgradienten von Landnutzung und Substrattyp. Agroindustriell genutzte großräumige Flächen auf vorwiegend terrestrischen Böden im Bereich der Hallertau zwischen Paar und Ilm zeigen durch Verwendung bodenmechanischer und chemischer Methoden (u.a. Bodenpflügen und Pestizideinsatz) verminderte Konzentrationsgradienten. Das lokale Maximum ( $220 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )  $5 \text{ km}$  nördlich von Pfaffenhofen liegt in einem Gebiet einer Sonderkultur (Hopfen), welche als Monokultur eine besondere Aufmerksamkeit hinsichtlich der Schädlingsbekämpfung verlangt. Die Interpretation des lokalen Maximums südlich von Hohenwart ( $260 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) ist durch die Randlage zum Donaumoos (semiterrestrische Böden) beeinflusst. Hier dominieren steile Konzentrationsgradienten auch im Bereich von Agrarflächen mit Sonderkulturen (Spargel).

**Literaturverzeichnis**

**ALLER, A., J., LUMBRERAS, J., M., ROBLES, L., C. & FERNANDEZ, G., M., 1996:**

Stability of bacterium-mercury complexes and speciation of soluble inorganic mercury species. –*Anal. Chim. Acta* 330, S. 89-105.

**ALLER, A.-J., 2001:**

A model for the determination of the activation energy and the order of release of the atom formation in electrothermal atomization atomic absorption spectroscopy. –*Spectrochim. Acta Part B* 56, S. 1441-1457.

**ANGERER, J. & Schaller, K. H., 1988:**

Analyses of Hazardous Substances in Biological Materials. - *Vol. 2*, S. 195-211. VCH-Verlag.

**ASTRÖM, O., 1992:**

Analysis of Mercury with Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry. –*Anal. Chem.* 54/2, S. 190-193.

**BAKIR, F., DAMLUJI, S., AMIN-ZAKI, L., MURTADHA, L., KHALIDI, A., AL-RAWI, N., TIKRITI, S., DHAKHIR, H., CLARKSON, T. W., SMITH, J. & DOHERTY, R., 1973:**

Methylmercury Poisoning in Iraq. An Interuniversity Report. -*Science* 181, S. 230-241.

**BATLEY, G., E., 1989:**

Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems. –*CRC Press, Boca Raton, FL*, 350 S.

**BEATY, R. D. & KERBER, J., D., 1992:**

Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrometry. – *The Perkin Elmer Cooperation*.

**BENNUN, L., GILLETTE, V., H. & GREAVES, E., D., 1999:**

Data processing technique for mercury determination by total reflection x-ray fluorescence, using amalgamation with gold. –*Spectrochim. Acta Part B* 54, S. 1291-1301.

**BERLIN, M., 1986:**

Mercury, in: *Friberg, L., et al. (eds.). - Handbook on the Toxicology of Metals*, Vol. II, Chapter 16, S. 387–435. Elsevier, Amsterdam.

**BERMEJO-BARRERA, P., MOREDA-PINEIRO, J., MOREDA-PINEIRO, A. & BERMEJO-BARRERA, A., 1998:**

Usefulness of the chemical modification and the multi-injection technique approaches in the electrothermal atomic absorption spectrometric determination of silver, arsenic, cadmium, chromium, mercury, nickel and lead in sea-water. - *J. Anal. At. Spectrom.*, S. 777-786.

**BERTOCCHI, P., CIRANNI, E., COMPAGNONE, D., MAGEARU, V., PALLESCI, G., PIRVUTOIU, S. & VALVO, L., 1999:**

Flow injection analysis of mercury(II) in pharmaceuticals based on enzyme inhibition and biosensor detection. –*J. Pharm. Biomed. Anal.* 20, S. 263-269.

**BIDSTRUP, P., BONELL, J., HARVEY, D. & LOCKET, S., 1951:**

Chronic Mercury Poisoning in Men Repairing Direct-current Meters. - *Lancet* 251, S. 856-861.

**BIESTER, H. & SCHOLZ, C., 1997:**

Determination of Mercury Binding Forms in Contaminated Soils: Mercury Pyrolysis versus Sequential Extractions. –*Environ. Sci. Technol.* 31, S. 233-239.

**BLIEFERT, C., 1997:**

Umweltchemie. –*VCH-Verlag*, 510 S.

**BOURG, A. C. M., 1988:**

Metals in aquatic and terrestrial systems: sorption, speciation and mobilisation. –*In: W. Salomons & U. Förstner (eds.): environmental Impact and management of Mine Tailings and Dredged Materials. Springer Verlag.*

**BOWLES, K., C. & APTE, S., C., 1998:**

Determination of Methylmercury in Natural Water Samples by Steam Distillation and Gas Chromatography-Atomic Fluorescence Spectrometry. –*Anal. Chem.* 70, S. 395-399.

**BRINDLE, I., D. & ZHENG, S., 1996:**

A comparison of gas-liquid separators for the determination of mercury by cold-vapour sequential injection atomic absorption spectrometry. –*Spectrochim. Acta Part B* 51, S. 1777-1780.

**BURGUERA, J., L. & BURGUERA, M., 2001:**

Flow injection-electrothermal atomic absorption spectrometry configurations: recent developments and trends. –*Spectrochim. Acta Part B* 56, S. 1801-1829.

**BURRINI, C. & CAGNINI, A., 1997:**

Determination of mercury in urine by ET-AAS using complexiation with dithizone and extraction with cyclohexan. –*Talanta* 44, S. 1219-1223.

**CANDUSSIO, R. & VISINTINI ROMAININ, M., 1981:**

Mercury in agricultural areas. Mercury in soil. –*Agrochimica* 25, S. 205-215.

**CAPELO, J., L., LAVILLA, I. & BENDICHO, C., 2000:**

Room Temperature Sonolysis-Based Advanced Oxidation Process for Degradation of Organomercurials: Application to Determination of Inorganic and Total Mercury in Waters by Flow Injection-Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry. –*Anal. Chem.* 72, S. 4979-4984.

**CAPPON, C. & SMITH, J. C., 1977:**

Gas-chromatographic Determination of Inorganic Mercury and Organomercurials in Biological Material. - *Anal. Chem.* 49, S. 365-369.



**CAVE, M., R., BUTLER, O., CHENERY, S., R., N., COOK, J., M., CRESSER, M., S. & MILES, D., L., 2001:**

Atomic Spectrometry Update. Environmental Analysis. –*J. Anal. At. Spectrom.*, S. 194-235.

**CHANG, C.-C. & JIANG, S.-J., 1997:**

Determination of Hg and Bi by electrothermal vapourization inductively coupled plasma Mass spectrometry using vapour generation with in situ concentration in a platinum-coated graphite furnace. –*Anal. Chim. Acta* 353, S. 173-180.

**CHAPMAN, J. F. & DALE, L. S., 1982:**

The Use of Alkaline Permanganate in the Preparation of Biological Materials for the Determination of Mercury by Atomic Absorption Spectrometry. –*Anal. Chim. Acta*, 134, S. 379-382.

**CHIPI, S.-C. & BARTHA, R., 1993:**

Mercury in the Microbiological System. –*Appl. Env. Microbiol.*, 59, 1, S. 290-295.

**CHRISTOPHER, S., J., LONG, S., E., REARICK, M., S. & FASSETT, J., D., 2001:**

Development of Isotope Dilution Cold Vapour Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Its Application to the Certification of Mercury in NIST Standard Reference Materials. –*Anal. Chem.* 73, S. 2190-2199.

**CLARKSON, T. W., FRIBERG, L., HURSH, J. B. & NYANDER, M., 1988:**

The Prediction of Intake of Mercury Vapor from Amalgams, in: Clarkson, T. W. et al. (eds.). –*Biological Monitoring of Toxic Metals*, S. 247-264. Plenum Press, New York.

**CLEVENGER, W., L., MATVEEV, O., I., CABREDO, S., OMENETTO, N., SMITH, B., W. & WINEFORDNER, J., D., 1997:**

Laser-Enhanced Ionization of Mercury Atoms in an Inert Atmosphere with Avalanche amplification of the Signal. –*Anal. Chem.* 69, S. 2232-2237.

**COSTLEY, C. T., MOSSOP, K., F., DEAN, J., R., GARDEN, L., M., MARSHALL, J. & CAROLL, J., 2000:**

Determination of mercury in environmental and biological samples using pyrolysis atomic absorption spectrometry with gold amalgamation. –*Anal. Chim. Acta* 405, S. 179-183.

**DAS., A., K., CHAKRABORTY, R., CERVERA, M., L. & DE LA GUARDIA, M., 1995:**

Metal speciation in solid matrices. –*Talanta* 42, S. 1007-1030.

**DE DIEGO, A., TSENG, C., M., STOICHEV, T., AMOUROUX, D. & DONARD, O., F., X., 1998:**

Interferences during mercury speciation determination by volatilization, cryofocusing, gas chromatography and atomic absorption spectroscopy: comparative study between hydride generation and ethylation techniques. –*J. Anal. At. Spectrom.*, S. 623-629.

**DE-QIANG, Z., LI-LI, Y. & HAN-WEN, S., 1999:**

Determination of mercury by cold vapour atomic absorption spectrometry with derivative signal processing. –*Anal. Chim. Acta* 395, S. 173-178.

**DE-QIANG, Z., ZHE-MING, N. & HAN-WEN, S., 1998:**

Stabilization of organic and inorganic mercury in the graphite furnace with  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$  –  $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$  as a mixed chemical modifier. – *Spectrochim. Acta Part B* 53, S. 1049-1055.

**DI FRANCESCO, F., FERRARA, R. & MAZZOLAI, B., 1998:**

Two ways of using a chamber for mercury flux measurement - A simple mathematical approach. – *Sci. Tot. Environment* 213, S. 33-41.

**DIETZ, C., MADRID, Y., CAMARA, C. & QUEVAUVILLER, P., 2000:**

The Capillary Cold Trap as a Suitable Instrument for Mercury Speciation by Volatilization, Cryogenic Trapping, and Gas Chromatography Coupled with Atomic Absorption Spectrometry. – *Anal. Chem* 72, S. 4178-4184.

**DOERFFEL, K., 1965:**

Beurteilung von Analysenverfahren und Ergebnissen. – *Springer Verlag*, 98 S.

**EARLES, M., P., 1964:**

A Case of Mass Poisoning with Mercury Vapor on Bord HMS Triumph and Cadiz, 1810. – *Med. Hist.* 8, S. 281-286.

**EMTEBORG, H., SINEMUS, H.-W., RADZIUK, B., BAXTER, D., C. & FRECH, W., 1996:**

Gas chromatography coupled with atomic absorption spectrometry – a sensitive instrumentation for mercury speciation. – *Spectrochim. Acta Part B* 51, S. 829-837.

**ENGEL, U., BILGIC, A., M., HAASE, O., VOGES, E. & BROECKAERT, J., A., C., 2000:**

A Microwave-Induced Plasma Based on Microstrip Technology and Its Use for the Atomic Emission Spectrometric Determination of Mercury with the Aid of the Cold-Vapour Technique. – *Anal. Chem.* 72, S. 193-197.

**FABIAN, I., SZUCS, D. & GORDON, G., 2000:**

Unexpected Phenomena in the Mercury(II)-Chlorite Ion System: Formation and Kinetic Role of the  $\text{HgClO}_2^+$  Complex. – *J. Phys. Chem. A* 104, S. 8045-8049.

**FAKHARI, A., R., GANJALI, M., R. & SHAMSIPUR, M., 1997:**

PVC-Based Hexathia-18-crown-6-tetraone Sensor for Mercury(II) Ions. – *Anal. Chem.* 69, S. 3693-3696.

**FANG, Z.-L., 1998:**

Trends and potentials in flow injection on-line separation and preconcentration techniques for electrothermal atomic absorption spectrometry. – *Spectrochim. Acta Part B* 53, S. 1371-1379.

**FUKUZAKI, N., TAMURA, R., HIRANO, Y. & MIZUSHIMA, Y., 1986:**

Mercury Emission from a cement factory and its influence on the environment. – *Atmospheric Environm.* 20, S. 2291-2299.

**GALLIGNANI, M., BAHAS, H., BRUNETTO, M., R., BRUGUERA, M., BRUGUERA, J., L. & PETIT DE PENA, Y., 1998:**

A time-based flow injection-cold vapour-atomic absorption spectrometry system with on-line microwave sample pre-treatment for the determination of inorganic and total mercury in urine. –*Anal. Chim. Acta* 369, S. 57-67.

**GERDES, M. & SENGUTTA, U., 1998:**

Bestimmung von Quecksilber in Blut, Urin und Abwasser. –*LaborPraxis, Juli/August*, S. 32-36.

**GÖTZ, D., 1977:**

Systematische Fehler und ihre Vermeidung bei Verbundverfahren mit emissions- und absorptionspektrometrischer Bestimmung von Quecksilber in umweltrelevanten Matrices im ppb-Bereich. –*Dissertation Universität Stuttgart*, 134 S.

**GREENWOOD, M.R. & VON BURG, R., 1984:**

Quecksilber. –In: *Metalle in der Umwelt: Verteilung, Analytik und biologische Relevanz*. E. Merian (ed), Verlag Chemie, Weinheim, S. 511-539.

**GREENWOOD, M. R., DHAHIR, P., CLARKSON, T. W., FARANT, J. & CHARTRAND, A., 1977:**

Epidemiological Experience with Magos Reagent in Determining the Different Forms of Mercury in Biological Samples by Flameless Atomic Absorption. –*J. Anal. Toxicol.* 1, S. 265–269.

**GUO, T., BAASNER, J., GRADL, M. & KISTNER, A., 1996:**

Determination of mercury in saliva with a flow-injection system. –*Anal. Chim. Acta* 320, S. 171-176.

**HAFEZ, M. A. H., KENAWY, I. M. M., AKL, M. A. & LASHEIN, R. R., 2001:**

Preconcentration and separation of total mercury in environmental samples using chemically modified chloromethylated polystyrene-PAN (ion-exchanger) and its determination by cold vapour atomic absorption spectrometry. –*Talanta* 53, S. 749-760.

**HARRISON, R., M., RAPSOMANIKIS, S. & HORWOOD, E., 1989:**

Environmental Analysis USING Chromatography Interfaced with Atomic Spectroscopy. –*Chichester*, 370 S.

**HUTCHINSON, T. C. & MEEMA, K. M., 1987:**

Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment. –*Scope 31. Scientific Committee on Problems of the Environment. J. Wiley & Son, Chichester, N.Y.*

**IZGI, B., DEMIR, C. & GÜCER, S., 2000:**

Application of factorial design for mercury determination by trapping and graphite furnace atomic absorption spectrometry. –*Spectrochim. Acta Part B* 55, S. 971-977.

**JAKUBITH, M., 1992:**

Chemie und Chemietechnik. –*VCH-Verlag*, 304 S.

**KAISER, G. & TÖLG, G., 1980:**

Mercury. –In: O. Hutzinger (ed): *The Handbook of Environmental Chemistry. Vol 3, Part A: Anthropogenic Compounds*, S. 1-58.

**KAZANTZIS, G., 1980:**

Mercury. –In: H. A. Waldron (ed): *Metals in the Environment*. London, Academic Press, S. 221-261.

**L'VOV, B., V., 2001:**

A physical approach to the interpretation of the mechanisms and kinetics of analyte release in electrothermal atomic absorption spectrometry. –*Spectrochim. Acta Part B* 56, S. 1503-1521.

**LI, C., P., 1948:**

The Chemical Arts of Old China. –*J. Chem. Educ.*, S. 49-50.

**LOPEZ-GARCIA, I., SANCHEZ-MERLOS, M. & HERNANDEZ-CORDOBA, M., 1997:**

Determination of mercury in soils and sediments by graphite atomic absorption spectrometry with slurry-sampling. –*Spectrochim. Acta Part B* 52, S. 2085-2092.

**LUQUE DE CASTRO, M., D. & GAMIZ-GARCIA, L., 1997:**

Miniaturisation: a well defined trend in separation and preconcentration techniques. –*Anal. Chim. Acta* 351, S. 23-40.

**MA, H.-B., FANG, Z.-L., WU, J.-F. & LIU, S.-S., 1999:**

A low consumption air-segmented sequential injection vapour generation system for the determination of mercury by atomic absorption spectrometry. –*Talanta* 49, S. 125-133.

**MAGALHAES, C., E., C., KRUG, F., J., FOSTIER, A., H. & BERNDT, H., 1997:**

Direct Determination of Mercury in Sediments by Atomic Absorption Spectrometry. –*J. Anal. At. Spectrom.*, S. 1231-1234.

**MAGOS, L., 1971:**

Selective Atomic Absorption Determination of Inorganic Mercury by Bacteria. –*Br. J. Ind. Med.* 194, S. 298.

**MAGOS, L., 1975:**

Mercury and Mercurials. –*Br. Med. Bull.* 31, S. 241-245.

**MANZOORI, J., L., SOROURADDIN, M., H. & SHABANI, M., H., 1998:**

Determination of mercury by cold vapour atomic absorption spectrometry after preconcentration with dithizone immobilized on surfactant-coated alumina. –*J. Anal. At. Spectrom.*, S. 305-308.

**MARAIS, P., J., J., G., PANICHEV, N., A. & KATSKOV, D., A., 2000:**

Performance of the transverse heated filter atomizer for the atomic absorption determination of mercury. –*J. Anal. At. Spectrom.*, S. 1595-1598.

**MATTER, L., 1995:**

Lebensmittel- und Umweltanalytik mit der Spektrometrie. –*VCH-Verlag*, 248 S.

**MATUSIEWICZ, H. & STURGEON, R., E., 1996:**

Atomic spectrometric detection of hydride forming elements following in situ trapping within a graphite furnace. –*Spectrochim. Acta Part B 51*, S. 377-397.

**MCBRIDE, M. B., 1989:**

Reactions controlling heavy metal solubility. –In: *Advances in Soil Science. B. A. Steward (ed)*, S. 1-56.

**MERIAN, E., 1991:**

Metals and Their Compounds in the Environment. –*VCH-Verlag*, 320 S.

**MIKAC, N., NIESSEN, S., OUDDANE, B. & FISCHER, J.-C., 2000:**

Effects of Acid Volatile Sulfides on the Use of Hydrochloric Acid for Determining Solid-Phase Associations of Mercury in Sediments. –*Environ. Sci. Technol. 34*, S. 1871-1876.

**MORTIMER, C., E., 1987:**

Chemie. –*Georg Thieme Verlag*, 660 S.

**NETO, J., A., ZARA, L., F., ROCHA, J., C., SANTOS, A., DAKUZAKU, C., S. & NOBREGA, J., A., 2000:**

Determination of mercury in agroindustrial samples by flow-injection cold vapour atomic absorption spectrometry using ion exchange and reductive elution. –*Talanata 51*, S.587-594.

**NOLAN, M., A. & KOUNAVES, S., P., 1999:**

Effects of Chloride Ion Concentration on Mercury(I) Chloride Formation during ex Situ and in Situ Mercury Deposition with Selected Electrode Substrates and Electrolytes. –*Anal. Chem. 71*, S. 1176-1182.

**NORMENAUSSCHUSS WASSERWESEN (NAW) IM DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG e.V., 1983:**

DIN 38 414 Teil 7. –*Beuth-Verlag*.

**ODA, C. E. & INGLE, J., D., 1981:**

Speciation of mercury by cold vapor atomic absorption spectrometry with selective reduction. –*Anal. Chem. 53*, S. 2305-2309.

**OREMLAND, R. S., CULBERTSON, C. W. & WINFREY, M., 1991:**

Methanogenic Bacteria. –*Appl. Env. Microbiol.*, 57, 1, S. 130–137.

**OUSEPH, P., J. & POOTHACKANAL, T., 1996:**

Scanning Tunneling Microscopy Observations of Mercury Droplets on Graphite. –*Langmuir 12*, S. 3920-3926.

**PAQUETTE, K., E. & HELZ, G., R., 1997:**

Inorganic Speciation of Mercury in Sulfidic Waters: The Importance of Zero-Valent Sulfur. –*Environ. Sci. Technol. 31*, S. 2148-2153.

**PATTY, F. A., 1981:**

Mercury, Hg, in: Clayton, S., and Clayton, F. (eds.). –*Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Vol. 2 A*, S. 1769-1792. John Wiley & Sons, New York.

**PEIREIRO, I., R., WASIK, A. & LOBINSKI, R., 1998:**

Purge-and-Trap Isothermal Multicapillary Gas Chromatographic Sample Introduction Accessory for Speciation of Mercury by Microwave-Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry. –*Anal. Chem.* 70, S. 4063-4069.

**POTGETER, H., 1998:**

Entwicklung und Anwendung eines neuartigen Analysenverfahrens zur Bestimmung quecksilberorganischer Verbindungen in Sedimenten mit Hilfe eines gekoppelten SFC-AFS-Systems. –*Dissertation, Universität Hamburg*, 224 S.

**RADZIUK, B., RÖDEL, G. & STENZ, H., 1995:**

Spectrometer System for Simultaneous Multi-Element Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using Line Sources and Zeeman-effect Background Correction. –*JAAS, Vol. 10*, S. 127-136.

**RIO-SEGADE, S. & BENDICHO, C., 1999:**

Determination of total and inorganic mercury in biological and environmental samples with on-line oxidation coupled to flow injection-cold vapor atomic absorption spectrometry. –*Spectrochim. Acta Part B* 54, S. 1129-1139.

**ROBINSON, J. B. & TUOVINEN, O. H., 1984:**

Mercury in The Microbiological Circle. –*Microbiol. Rev.*, 48, S. 95-124.

**ROBLES, L., C., FEO, J., C. & ALLER, A., J., 2000:**

Selective preconcentration of phenyl-mercury by living *Escherichia coli* and its determination by cold vapour atomic absorption spectrometry. –*Anal. Chim. Acta* 423, S. 255-263.

**SCHALLER, K. H., 1972:**

Atmosphärische Messung von Quecksilber. –*Staub Reinh. Luft* 42, S. 142–144.

**SCHLICHTING, E., BLUME, H.-P. & STAHR, K., 1995:**

Bodenkundliches Praktikum. –*Blackwell Wissenschaftsverlag*, 295 S.

**SCHÖNWIESE, C., D., 2000:**

Praktische Statistik für Meteorologen und Geowissenschaftler. –*Gebrüder Bornträger Verlag*, 298 S.

**SCHUSTER, E., 1991:**

Quecksilberkontaminierte Böden – eine Literaturstudie zur Einschätzung des Verhaltens von Quecksilber und seinen Verbindungen. –*Studie im Auftrag des Bayerischen Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen*, 165 S.

**SINEMUS, H.-W., 1997:**

Automatische Bestimmung der Elemente As, Sb, Se und Hg in Wasser. –*GIT Labor-Fachzeitschrift* 5/97, S. 475-479.

**SLAVEYKOVA, V., I., LAMPUGNANI, L., TSALEV, D., L. & SABBATINI, L., 1997:**

Morphological and spectroscopic investigations of the behaviour of permanent iridium modifier deposited on pyrolytic graphite coated and zirconium treated platforms and electrothermal platforms in atomic absorption spectrometry. –*Spectrochim. Acta Part B* 52, S. 2115-2126.

**STOJKO, N., YU., BRAININA, KH., Z., FALLER, C. & HENZE, G., 1998:**

Stripping voltammetric determination of mercury at modified solid electrodes I. Development of the modified electrodes. –*Anal. Chim. Acta* 371, S. 145-153.

**SUNDIN, N., TYSON J., F., HANNA, C., P. & MCINTOSH, S., A., 1995:**

The use of Nafion dryer tubes for moisture removal in flow injection chemical vapour generation atomic absorption spectrometry. –*Spectrochim. Acta Vol.- 50 B*, S. 369-375.

**TALANOVA, G., G., ELKARIM, N., S., A., TALANOV, V., S. & BARTSCH, R., A., 1999:**

A Calixarene-Based Fluorogenic Reagent for Selective Mercury(II) Recognition. –*Anal. Chem.* 71, S. 3106-3109.

**TAO, G., WILLIE, S., N. & STURGEON, R., E., 1999:**

Determination of inorganic mercury in biological tissues by cold vapor atomic absorption spectrometry following tetramethylammonium hydroxide solubilization. –*J. Anal. At. Spectrom.*, S. 1929-1931.

**TOSSELL, J., A., 2001:**

Calculation of the Structures, Stabilities, and Properties of Mercury Sulfide Species in Aqueous Solution. –*J. Phys. Chem. A* 105, S. 935-941.

**TSALEV, D., L., 1999:**

Hyphenated vapour generation atomic absorption spectrometric techniques. –*J. Anal. At. Spectrom.*, S. 147-162.

**TSALEV, D., L., 2000:**

Vapor generation or electrothermal atomic absorption spectrometry? Both! –*Spectrochim. Acta Part B* 55, S. 917-933.

**TSENG, C., M., DE DIEGO, A., MARTIN, F., M., AMOUROUX, D. & DONARD, O., F., X., 1997:**

Rapid Determination of Inorganic Mercury and Methylmercury in Biological Reference Materials by Hydride Generation, Cryofocusing, Atomic Absorption Spectrometry After Open Focused Microwave-assisted Alkaline Digestion. –*J. Anal. At. Spectrom.*, S. 743-750.

**TSENG, C., M., DE DIEGO, A., PINALY, H., AMOUROUX, D. & DONARD, O., X., F., 1998:**

Cryofocusing coupled to atomic absorption spectrometry for rapid and simple mercury speciation in environmental matrices. –*J. Anal. At. Spectrom.*, S. 755-764.

**TSUBAKI, T. & IRUKAYAMA, K., 1977:**

Minamata Disease. –*Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam.*

**UBILLUS, F., ALEGRIA, A., BARBERA, R., FARRE, R. & LAGARDA, M., J., 2000:**

Methylmercury and inorganic mercury determination in fish by cold vapour generation atomic absorption spectrometry. –*Food Chemistry* 71, S. 529-533.

**VROOM, F., Q. & GREER, M., 1972:**

Mercury Vapor Intoxication. –*Brain* 95, S. 305-318.

**WELZ, B., 1997:**

Atomabsorptionsspektrometrie. *VCH-Verlag*, 652 S.

**WELZ, B., 1999:**

Atomic absorption spectrometry - pregnant again after 45 years. –*Spectrochim. Acta Part B* 54, S. 2081-2094.

**WIGFIELD, D. & PERKING, S., 1982:**

Speciation of Trace Quantities of Mercury Using Double Magos Determination. –*J. Appl. Toxicol.* 6, S. 279–281.

**WILKEN, R. D., 1992:**

Mercury analysis – a specific example of species analysis. –*Fresenius Z. Anal. Chem.* 342, S. 795-801.

**WILLIAMS, H. & WALSH, C. T., 1986:**

Mercury in the Environment. –*J. Biol. Chem.* 261, S. 8081-8084.

**WITTMANN, O. & HOFMANN, B., 1981:**

Standortkundliche Bodenkarte von Bayern 1:25000, Erläuterungen. –*Bayerisches Geologisches Landesamt (Hrsg.)*, 195 S.

**WU, X.-H., SUN, D.-H., ZHUANG, Z.-X., WANG, X.-R., GONG, H.-F., HONG, J.-X. & LEE, F., 2001:**

Analysis and leaching characteristics of mercury and arsenic in Chinese medicinal material. –*Anal. Chim. Acta* 21638, S. 1-13.

**WURL, O., ELSHOLZ, O. & EBINGHAUS, R., 2000:**

Flow system device for the on-line determination of total mercury in seawater. –*Talanta* 52, S. 51-57.

**YAMINI, Y., NAADER, A. & SHAMSIPUR, M., 1997:**

Solid phase extraction and determination of ultra trace amounts of mercury (II) using octadecyl silica membrane disks modified by hexathia-18-crown-6-tetraone and cold vapour atomic absorption spectrometry. –*Anal. Chim. Acta* 355, S. 69-74.

**YANNAL, S., BERDICEVSKY, I. & DUEEK, L., 1991:**

Monitoring of Mercury in Biological Organisms. –*Appl. Env. Microbiol.*, 57, 1, S. 245-247.



**YU, J., C., ZHANG, B. & LAI, Y.-K., 2000:**

Direct determination of mercury in atmospheric particulate matter by graphite plate filtration-electrothermal atomic absorption spectrometry with Zeeman background correction. -*Spectrochim. Acta Part B* 55, S. 395-402.

**ZHAO, L., L. & ROCHELLE, G., T., 1998:**

Mercury Absorption in Aqueous Oxidants Catalyzed by Mercury(II). -*Ind. Eng. Chem. Res.* 37, S. 380-387.

# Andreas Bohla, Dipl.-Geologe (Univ.)

Hans-Böckler-Str. 41a  
85051 Ingolstadt  
Persönliche Angaben

Geburtsdatum	21.03.1970
Geburtsort	Stuttgart
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

## Ausbildung

Grundschule Ingolstadt	1976 - 1981
Katharinen-Gymnasium Ingolstadt	1981 - 1990
Ludwig-Maximilians-Universität München	1991 - 1998
Geologiestudium	
Diplomarbeit	1996 - 1997
Diplom (sehr gut)	Februar 1998

## Weiterführende Ausbildung

Graduiertenstudium als Promotionsstipendiat der Hanns-Seidel-Stiftung an der LMU München am Institut für Allgemeine und Angewandte Geologie (Entwicklung und Anwendung eines neuartigen Analysenverfahrens zur Bestimmung von Quecksilber(II) mit Hilfe der FI-CVAAS).	Juli 1998- Dezember 2000
--	--------------------------------

## Praktische Tätigkeiten

Berufspraktikum, Institut für Umweltschutz und Wasseruntersuchungen (IFUWA), Ingolstadt: Geotechnik/Hydrogeologie/Schadstoffanalytik, 10 Wochen	1994
Freier Mitarbeiter bei IFUWA in Ingolstadt	1994 - 1995
Entwicklung von Access-Datenbanken im Bereich Qualitätssicherung der Audi AG Ingolstadt	1998
Freier Mitarbeiter der Fa. geo-konzept, Adelschlag: Analyse und Auswertung von Geo-Daten mit Geographischen Informations-Systemen (GIS)	seit 1999
Festanstellung bei der Fa. geo-konzept, Adelschlag im Bereich Produktmanagement und Support Geographischer Informations-Systeme	Januar 2001- Januar 2002
Einführung und Integration analytischer Verfahren (RFA und AAS) in den Produktionsablauf einer Erzlagerstätte der Bul River Mineral Corporation, Calgary, Kanada	Juli 2001 - Oktober 2001
Tätigkeit als beratender Geologe für die Bul River Mineral Corporation, Calgary, Kanada in den Bereichen Lagerstättenkunde, geologische Kartierung und Röntgenfluoreszenzanalytik	März 2002- Mai 2002
Festanstellung als Applikations-Wissenschaftler bei BrukerAXS GmbH, Karlsruhe im Bereich Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie	seit November 2002

## Wehr-/Ersatzdienst

Grundausbildung im Sanitätsdienst, München	
Wehrdienst: Heeresmusikkorps 300, Koblenz, Sanitätszentrum 602, Ingolstadt	1990 - 1991

## Sonstige Kenntnisse

**Sprachen** Englisch: Sehr gute Kenntnisse in Wort und Schrift  
Französisch: Kenntnisse in Wort und Schrift

**EDV** **Betriebssysteme:** DOS, Windows, Windows NT, Windows CE  
**Anwendersoftware:** GIS (TNTmips, ArcView, Idrisi), portable GIS (u.a. geo mobile, terra sync, Solo), Graphik, MS-Office  
RFA (SpectraPlus), AAS (WinLab, AA Spectra)  
**Programmiersprachen:** VB (Grundkenntnisse), C++, SML

Ingolstadt, im Mai 2003