

Einführung

Quecksilber (Hg) ist ein Schwermetall, das ubiquitär in der Natur vorgefunden werden kann. Es wird durch natürliche Prozesse wie Erosion, Vulkanausbrüche und Brände oder durch anthropogene Prozesse wie die Verbrennung fossiler Brennstoffe, die Entsorgung von Industrieabfällen oder Zahnamalgam in die Umwelt freigesetzt. Hg hat eine hohe Verweildauer in der Atmosphäre und unterliegt komplexen Umwandlungsprozessen. In der Umwelt kann es sich weiträumig verteilen und in der Nahrungskette anreichern.[1]

Viele quantitative Analysemethoden für Hg sind entweder selektiv für eine Hg-Verbindung oder liefern nur den Gesamtquecksilbergehalt der Probe. Einzelne Hg-Verbindungen und ihr Anteil in Proben sind deshalb nur schwierig zu bestimmen. Sind diese jedoch unbekannt, erschwert dies die konkrete Abschätzung des Risikos für die Gesundheit und die Umwelt, da die verschiedenen Hg-Verbindungen unterschiedliche Eigenschaften und Toxizitäten aufweisen [2].

Ziel dieser Arbeit ist es, eine Lösung für diese Problematik durch das Entwickeln eines einfachen Verfahrens zur Identifikation von Hg-Verbindungen mittels Pyrolyse-AAS zu finden. Damit können Hg-Verbindungen temperaturabhängig aus der Probe freigesetzt werden. Die chemischen Eigenschaften der Hg-Verbindungen wie die Flüchtigkeit oder die Adhäsionsfähigkeit bestimmen die Freisetzungstemperaturen der verschiedenen Hg-Verbindungen [3].

Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau besteht aus dem Lumex RA-915M Hg-AAS, dem Zusatzgerät Pyro-915+, einem Feldbus Wago 750-362 mit Klemme 750-458 und einem Computer mit der Software RAPID von Lumex. Abbildung 1 zeigt diesen Versuchsaufbau.

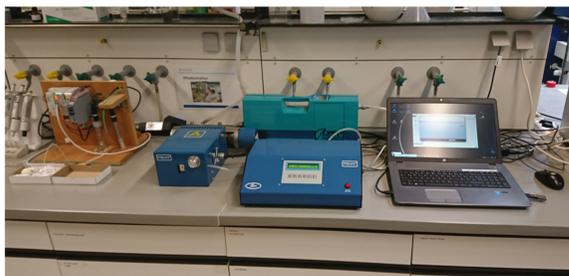


Abbildung 1. Versuchsaufbau. Von links nach rechts: Wago Modbus 750-362 mit Klemme 750-458, Lumex Pyro-915+ Atomizer, Lumex Pyro-915+ Steuereinheit (vorne), Lumex RA-915M (hinten), Computer mit RAPID Software.

In den Probenlöffel des Pyro-915+ wurde ein Thermoelement zum Messen der Proben temperatur integriert. Im Pyro-915+ wird die Probe erhitzt und verdampft. Der Feldbus zeichnet die Proben temperatur auf. Mit dem RA-915M wird die Hg-Konzentration der Probe gemessen. Die RAPID Software dient dazu das RA-915M anzusteuern und die Messwerte aufzuzeichnen.

Analysemethoden

Der RAPID Software wurden zwei Analysemethoden hinzugefügt:

- **Identifikation:** Die Proben wurden in 660 Sekunden auf 650 °C im Luftstrom aufgeheizt. Das entspricht einer Heizrate von ungefähr **0,75 °C/s**.
- **Identifikation very Slow:** Die Proben wurden in 4560 Sekunden auf 780 °C im Luftstrom aufgeheizt. Das entspricht einer Heizrate von ungefähr **0,15 °C/s**.

Abbildung 2 zeigt den Temperaturverlauf gegen die Zeit der Analysemethoden.

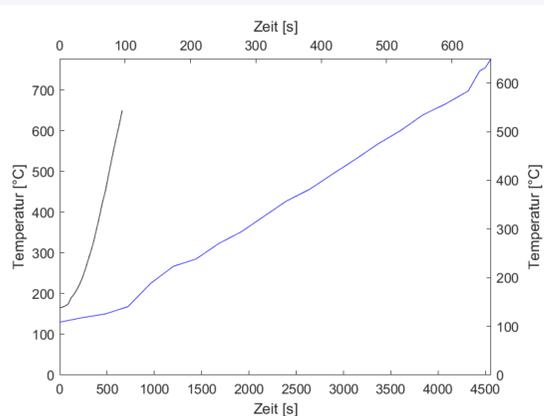


Abbildung 2. Temperaturverlauf der Analysemethode Identifikation (schwarz) und der Analysemethode Identifikation very Slow (blau) gegen die Zeit.

Es wurden Probeneinwaagen von 100 mg - 1000 mg verwendet. Untersucht wurden **Pilze, Fische, Böden** und die hautaufhellende Creme **DrJapan**. Als Referenzproben dienen ein **Hg-Nitratstandard** und **HgS** haltiger Schlamm.

Reproduzierbarkeit der Analysen

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Analysen wurden zwei Analysen der Referenzprobe Schlamm mit **hohen Einwaagen** 250 mg (r, sw) und 3 Analysen dieser Probe mit **geringen Einwaagen** 50 mg (b, br, gr) durchgeführt. Abbildung 3 zeigt die Ergebnisse dieser Analysen.

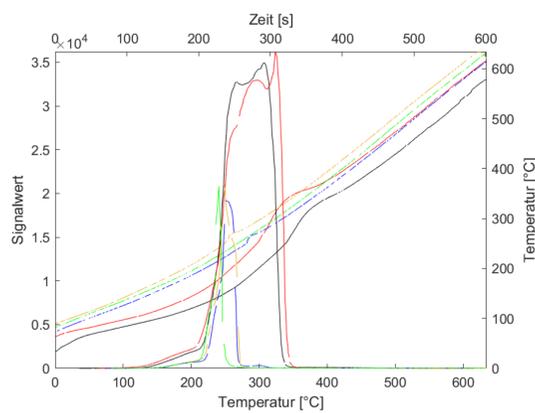


Abbildung 3. Reproduzierbarkeit des Temperaturverlaufs und der Freisetzungstemperaturen der Referenzprobe Schlamm für zwei verschiedene Einwaagen.

Es wurde festgestellt, dass die Ergebnisse für gleiche Einwaagen gut reproduzierbar sind. **Einflussfaktoren der Reproduzierbarkeit sind:**

1. **Die Einwaage:** Höhere Einwaagen führen zu höheren Freisetzungstemperaturen. Zu geringe Einwaagen bzw. Konzentrationen heben sich nicht vom Hintergrundrauschen des Signalwertes ab.
2. **Die Heizrate:** Höhere Heizraten führen zu höheren Freisetzungstemperaturen. Exotherme Reaktionsprozesse wie die Verbrennung von organischer Materie können zu höheren Heizraten unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre führen.
3. **Der Feuchtigkeitsgehalt:** Höhere Feuchtigkeitsanteile in der Probe können dazu führen, dass Hg durch Siedeverzug mitgerissen wird. Die Signalpeaks beginnen früher und sind stark gezackt. Außerdem wird die Reproduzierbarkeit verringert.

Freisetzungstemperaturen verschiedener Hg-Verbindungen

Aus der Literatur wurden die Freisetzungstemperaturen von verschiedenen Hg-Verbindungen zusammengetragen und in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Temperaturangaben beziehen sich auf die **Anfangs- und Endtemperatur** der Signalpeaks. Verbindungen deren Temperaturen mit einem „Plus“ verknüpft sind weisen mehrere Signalpeaks auf.

Tabelle 1. Zusammenfassung der Freisetzungstemperaturen verschiedener Hg-Verbindungen aus verschiedenen Arbeiten [4, 5, 6, 7, 8, 3].

Hg-Verbindung	Destruction T [°C]
Hg ⁰	<150
HgI ₂	60-220
HgBr ₂	60-250
Hg ₂ Cl ₂	60-250
HgCl ₂	90-350
Methyl-Hg	80-500
Hg(SCN) ₂	100-340
Hg(CN) ₂	140-360
Hg, adsorbiert	190-290
Hg, in Huminsäuren	200-300
HgS rot	210-340
HgS andere	320-580
HgF ₂	≈230 + ≈450
Hg ₂ (NO ₃) ₂ * 2H ₂ O	≈265 + ≈430
Hg(NO ₃) ₂ * H ₂ O	≈280 + ≈460
HgO gelb	≈285 + ≈470
HgO rot	≈310 + ≈470
Hg ₂ SO ₄	≈295 + ≈515
HgSO ₄	250-600
HgCl ₂ O ₃ * H ₂ O	150-650
Isomorphes Hg in Sulfiden	350-600
Isomorphes Hg in Silikaten	400-1000

Die angegebenen Freisetzungstemperaturen des Hgs aus den Verbindungen sind relativ breit dargestellt, da diese von den zuvor dargestellten Einflussfaktoren abhängig sind. Vor allem die Heizraten und Probeneinwaagen in der Literatur variieren stark. Hier fehlt es an einem standardisierten Verfahren, damit die Vergleichbarkeit der Werte hergestellt werden kann und auf die Erstellung von Referenzproben verzichtet werden kann. Trotzdem konnten mit den beiden Referenzproben die Literaturwerte für HgS und Hg-Nitrat reproduziert werden.

Auszug aus den Analyseergebnissen

Es wurden zwei verschiedene Bodenproben untersucht. Je Probe wurden zwei Analysen durchgeführt. In beiden Bodenproben konnte **HgS** in der roten Kristallisationsform wiedergefunden werden. In den beiden Analysen der ersten Bodenprobe (sw und r) wurden Hg-Konzentrationen von **90 µg/kg** und in den beiden Analysen der zweiten Bodenprobe (br und b) wurden Hg-Konzentrationen von **50 µg/kg** gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4 dargestellt.

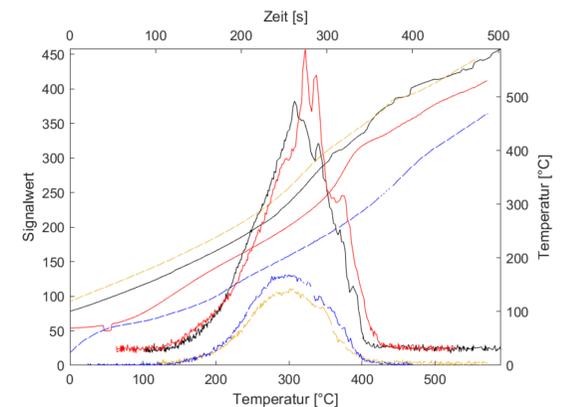


Abbildung 4. Analyse der Bodenprobe 1 (sw, r) und der Bodenprobe 2 (br, b).

Für die hautaufhellende Creme DrJapan wurden ebenfalls zwei Analysen durchgeführt. Es wurde festgestellt, dass diese verschiedene Hg-Verbindungen enthält. Darunter auch **Hg⁰**. Die übrigen Verbindungen sind nicht eindeutig bestimmbar. Die Proben enthielten große Hg-Konzentrationen von **5g/kg**. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5 dargestellt.

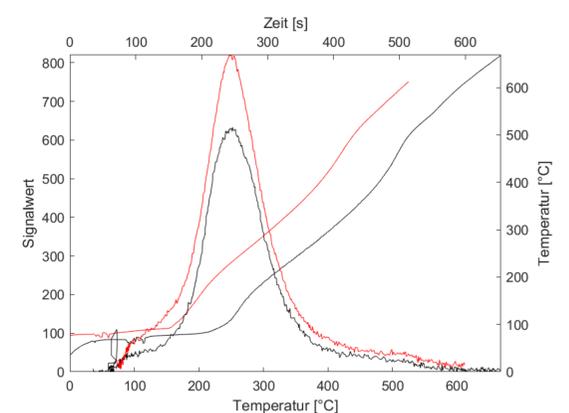


Abbildung 5. Analyse der Probe DrJapan 1 (sw) und DrJapan 2 (r).

Schlussfolgerungen

Die Identifikation von Hg-Verbindungen mit quantitativer Analyse mittels Pyrolyse-AAS ist grundsätzlich möglich. Allerdings wird die genaue Identifikation der Hg-Verbindungen durch viele Faktoren erschwert. So haben sowohl die Probeneinwaage und die Heizrate als auch der Feuchtigkeitsgehalt der Probe einen Einfluss auf die Freisetzungstemperaturen. Außerdem können sich diese Effekte und die Signalpeaks der verschiedenen Hg-Verbindungen überlagern. Deshalb ist meist nur eine ungefähre Eingrenzung von Verbindungsgruppen bei der Identifikation möglich.

Um vergleichbare Werte zu den Freisetzungstemperaturen der Hg-Verbindungen aus der Literatur zu erhalten, fehlt außerdem ein standardisiertes Verfahren. Stattdessen müssen eigene Referenzproben erstellt oder das eigene Analyseverfahren, an das der jeweiligen Literatur angepasst werden. Dies erschwert die Identifikation vor allem bei völlig unbekanntem Proben. Ist jedoch bekannt welche Verbindungen in der Probe zu erwarten sind, ist diese Analysemethode ein einfacher Weg diesen Verdacht zu überprüfen.

Literaturverweise

- [1] Umweltbundesamt: *Häufige Fragen zu Quecksilber*. 2016
- [2] Syversen, Tore; Kaur, Parvinder: Die Toxikologie des Quecksilbers und seiner Verbindungen. In: *Perspectives in Medicine* 2 (2014), Nr. 1-4, S. 133-150
- [3] Rumayor, M.; Diaz-Somoano, M.; Lopez-Anton, M. A.; Martinez-Tarazona, M. R.: Mercury compounds characterization by thermal desorption. In: *Talanta* (2013), Nr. 114, S. 318-322
- [4] Biester, Harald; Gosar, Mateja; Covelli, Stefano: Mercury Speciation in Sediments Affected by Dumped Mining Residues in the Drainage Area of the Idrija Mercury Mine, Slovenia. In: *Environmental Science & Technology* 34 (2000), Nr. 16, S. 3330-3336
- [5] Biester, Harald; Gosar, Mateja; Müller, German: Mercury speciation in tailings of the Idrija mercury mine. In: *Journal of Geochemical Exploration* (1999), Nr. 65, S. 195-204
- [6] Biester, Harald; Scholz, Christian: Determination of Mercury Binding Forms in Contaminated Soils: Mercury Pyrolysis versus Sequential Extractions. In: *Environ. Sci. Technol.* (1997), Nr. 31, S. 233-239
- [7] Mashyanov, Nikolay R.; Pogarev, Sergey E.; Panova, Elena G.; Ryzhov, Vladimir: Determination of mercury thermospecies in coal. In: *Fuel* (2017), Nr. 203, S. 973-980
- [8] Naozuka, Juliana; Nomura, Cassiana S.: Total determination and direct chemical speciation of Hg in fish by solid sampling GF AAS. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26 (2011), Nr. 11, S. 2257