

## Herausforderung

Erfüllung von Industrievorschriften für Quecksilber (Hg) in Umweltgewässern.

## Lösung

PlasmaQuant MS mit Hochdurchsatz-Probeneinführungssystem und [sub ng/l] Nachweisgrenzen für Quecksilber (Hg).

## Bestimmung von Quecksilber im Ultraspurenbereich mit ICP-MS

### Einleitung

Quecksilber ist bekannt als toxisches Element und wird von der Weltgesundheitsorganisation als eine der zehn wichtigsten Chemikalien mit Gefahr für die öffentliche Gesundheit eingestuft. Quecksilber ist ein Neurotoxin, welches schnell bioakkumuliert und schon in kleinen Mengen große Auswirkungen auf die Gesundheit haben kann und ggf. sogar tödlich wirkt. Bei regelmäßiger Exposition bewirken schon geringen Mengen eine Reizung des Nerven-, Verdauungs- und Immunsystems, sowie der Lunge, der Nieren und der Augen. Es hat zudem gravierende Auswirkungen auf die Entwicklung von Ungeborenen und verursacht Entwicklungsstörungen bei Säuglingen welche besonders anfällig sind.

Quecksilber ist ein natürlich vorkommendes Element, das durch vulkanische Aktivität in Luft, Wasser und Boden gelangt. Dennoch trägt der Mensch durch Verbrennung von Kohle, Abfallverbrennung, Bergbau und andere industrielle Verwendungen erheblich dazu bei, dass Quecksilber verstärkt in die Umwelt und schlussendlich auch in die Nahrungskette gelangt. Quecksilber existiert in verschiedenen Verbindungsformen, wie etwa der elementaren und metallischen Form, als anorganische Quecksilbersalze und in der organischen Form, wie z.B. Methylquecksilber, welches die wohl toxischste bekannte Verbindung darstellt.

Die Bestimmung von Quecksilberkonzentrationen in Umweltproben wie natürlichen Gewässern und Abwässern ist wichtig für die Bewertung von Umweltrisiken. Am 23. Oktober 2000 wurde die „Richtlinie 2000/60/EG

des Europäischen Parlaments und des Rates zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik“, kurz die EU-Wasserrahmenrichtlinie, verabschiedet. Quecksilber und seine Verbindungen sind Teil dieser Richtlinie. Die Umweltqualitätsnormen (UQN) der Richtlinie 2008/105/EG wurden 2013 zuletzt überarbeitet und die maximal zulässige Konzentration (MAK) für Quecksilber in Oberflächenwasser liegt derzeit bei 0.5 µg/l.

## Material and Methoden

### Geräteparameter

- PlasmaQuant MS: Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma
- ASPQ 3300 Probengeber
- ESI oneFAST (Probeneingabesystem für Hochdurchsatz)

Das System wurde optimiert um bestmögliche Bestimmungsgrenzen von Quecksilber und minimale Oxidbildung zu gewährleisten. Die Optimierung der Ionenoptik auf das maximale Signal der in Tabelle 1 aufgeführten Quecksilberisotope, wurde mit einer 1µg/l Quecksilberlösung durchgeführt. Als Basis für die Optimierung wurde die Summe der vier Quecksilber-Isotopenmassen verwendet um ein höheres Signal für verbesserte Präzision und Nachweisgrenzen zu erhalten. Um einer potentiellen Interferenzbildung durch Wolframoxid ( $WO^+$ ) entgegen zu wirken, wurden die Plasmabedingungen für eine minimale Oxidbildung auf 2 % festgelegt (Verhältnis von  $CeO$  zu  $Ce$ ). Die Geräteparameter sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 1: Geräteparameter

Parameter	Spezifizierung
Plasmagas	9.0 l/min
Hilfsgas	1.25 l/min
Zerstäubergas	1.00 l/min
Tiefe der Probenentnahme	5.0 mm
Leistung der Hochfrequenz	1.4 kW
Pumprate	10 rpm
Bestimmte Hg-Isotope	198, 199, 200 and 202
Scanmodus	Peak hopping
Punkte pro Peak	1
Scans pro Wiederholung	30
Wiederholungen	3
Haltezeit	50 ms
Spülzeit	30 s

### Proben und Reagenzien

- Salpetersäure (hochreine ICP-MS Qualität z.B high purity/suprapur)
- Salzsäure (hochreine ICP-MS Qualität z.B high purity/suprapur)
- Kaliumbromid (Merck)
- Kaliumbromat (Merck)
- Hydroxylammoniumchlorid (Merck).
- Einzelelementstandard-Stammlösung Quecksilber (100 mg/L, Inorganic Ventures)
- National Research Council Canada ORMS-5 Flusswasser (Zertifiziertes Referenzmaterial)
- LGC Standards ERM-CA615 Grundwasser (Zertifiziertes Referenzmaterial)

### Vorbereitung der Proben und Standards

Zur Vorbereitung der Proben wird ein kombiniertes Verfahren aus Aufschluss und Konservierung gewählt. Monovalente- und organische Quecksilberverbindungen werden durch Oxidation unter Verwendung einer Mischung von Kaliumbromid und Kaliumbromat ( $\text{KBr}/\text{KBrO}_3$ ) in 1 % HCl in zweiwertiges Quecksilber umgewandelt. Der Überschuss an Bromid wird mittels Hydroxylammoniumchlorid stabilisiert. Es wurden 5.95 g KBr (Merck) und 1.39 g  $\text{KBrO}_3$  (Merck) in 500 ml Reinstwasser gelöst. Beide Salze ( $\text{KBr}$  und  $\text{KBrO}_3$ ) wurden vor dem Lösen über Nacht bei 300 °C getrocknet, um mögliche Verunreinigungen mit Quecksilber zu entfernen. Die Hydroxylammoniumchlorid-Lösung ( $\text{NH}_4\text{ClOH}$ ) wurde durch Lösen von 6 g in 50 ml entionisiertem Wasser hergestellt.

Auf 50 ml der finalen Messlösungen (Proben und Standards) wurden jeweils 0.5 ml 1%iger HCl (v/v) und 1.0 ml der zuvor hergestellten  $\text{KBr}/\text{KBrO}_3$ -Lösung zu pipettiert. Nach Ablauf der Reaktionszeit von ca. 15 min (gelbliche Färbung der Lösung) wurde 1.0 ml  $\text{NH}_4\text{ClOH}$  zur Neutralisation des gebildeten  $\text{Br}_2$  hinzugegeben, wodurch die Lösung wieder klar wurde. Zwei zertifizierte Wasserreferenzmaterialien und drei Wasserproben von Ringversuchen wurden vorbereitet und analysiert. Zur Herstellung der Kalibrierlösungen im Bereich von 10 ng/l bis 1000 ng/l wurde eine Einzelelementstandard-Stammlösung Quecksilber von Inorganic Ventures (100 mg/l) verwendet (Abbildung 1). Als interner Standard wurde  $^{193}\text{Ir}$  verwendet, um mögliche Signalverschiebungen oder Matrixeffekte zu korrigieren.

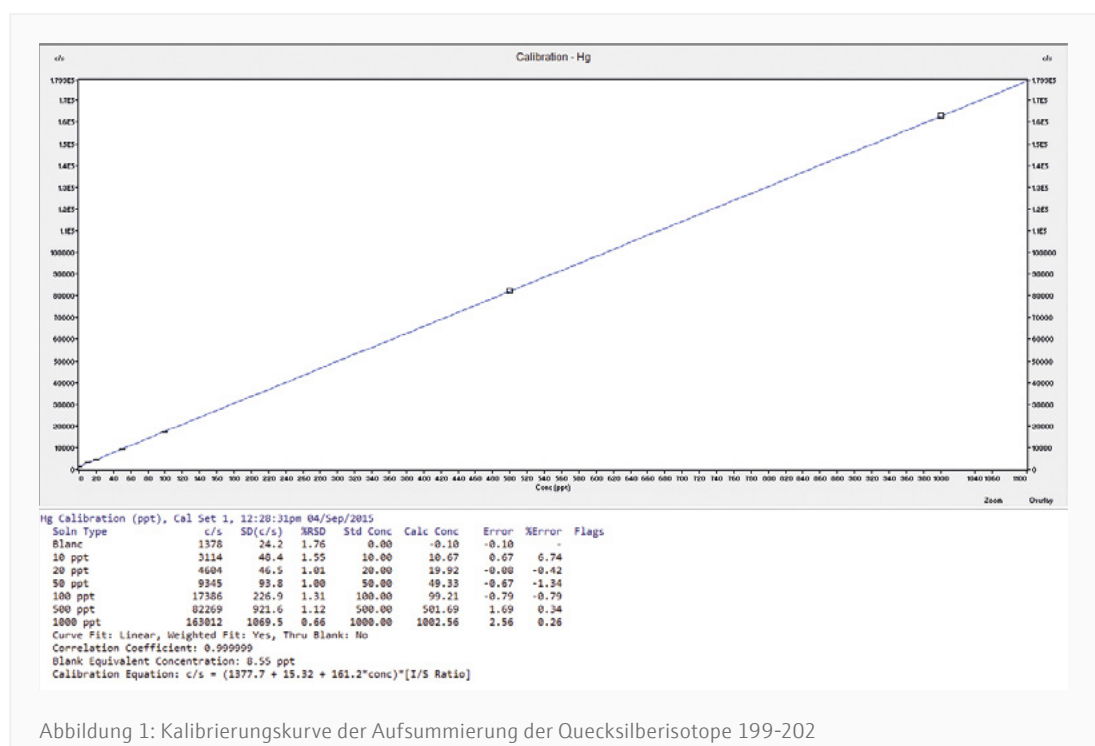


Abbildung 1: Kalibrierungskurve der Aufsummierung der Quecksilberisotope 199-202

### Ergebnisse und Diskussion

Die gemessenen und zertifizierten Werte für Quecksilber in den Referenzmaterialien Fluss- und Grundwasser sind in Tabelle 2 dargestellt. Die gemessenen und erwarteten Werte für Roh-, Trink- und Abwasser sowie der Z-Score sind in Tabelle 3 aufgeführt. Der Z-Score gibt an, um wie viele Standardabweichungen der gemessene Wert vom Mittelwert abweicht und wurde für diese Analyse mit  $\leq \pm 1$  bestimmt.

Tabelle 2: Ergebnisse der Referenzmaterialien

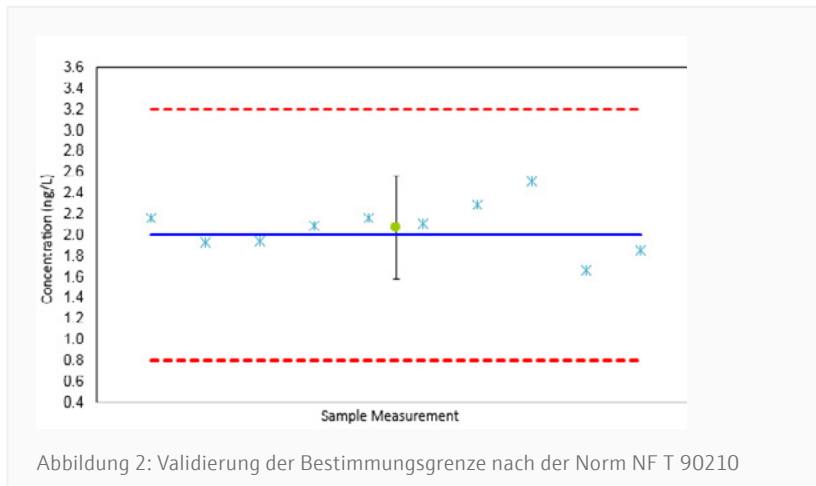
Referenzmaterial	Zertifizierter Wert [ng/L]	Gemessener Wert [ng/L]
ORMS-5 Flusswasser	37,0 ± 4,0	36,6 ± 0,8
ERM-CA615 Grundwasser	26,2 ± 1,3	26,4 ± 0,8

Tabelle 3: Ergebnisse der Ringversuche

Ringversuch	Gemessener Wert [µg/L]	Zugewiesener Wert [µg/L]	Z-Score
Rohwasser	1,2	1,1	0,3
Trinkwasser	2,7	2,5	1,0
Abwasser	34,5	35,0	-0,1

Linearitätstests, Bestimmungsgrenzen und Genauigkeitsprofile wurden nach der französischen Norm NF T 90210 (2009) ausgewertet. Zur Schätzung der Bestimmungsgrenze (LOQ) wurde eine Oberflächenwasserprobe aus dem Fluss Vendée, Frankreich, verwendet. Eine endgültige Bestimmungsgrenze von 2 ng/l wurde zusammen mit einer  $3\sigma$  Methodennachweisgrenze (MDL) von 0,3 ng/l bestimmt.

Abbildung 2 zeigt die Messwerte einer 2 ng/l dotierten Wasserprobe, die in einem Zeitraum von fünf Tagen zehn Mal gemessen wurde. Die Messwerte für die Bestimmungsgrenze lag innerhalb des  $\pm 60\%$  Konzentrationsbereichs, wie durch die Norm NF T 90210 definiert.



### Auswaschtest der Probeneingabe

Es ist bekannt, dass Quecksilber starke Memory-Effekte aufweist, was die Datenqualität bei Ultraspuren-Konzentrationen beeinträchtigen kann. Um diese Memory-Effekte zu minimieren sind die Probenvorbereitung und die Gerätekonfiguration von größter Wichtigkeit. Eine Studie zum Nachweis der Wirksamkeit der Probenvorbereitung und zur Auswascheffizienz des Probeneingabesystems wurde durchgeführt.

### Zusammenfassung

Die unerreichte Empfindlichkeit des PlasmaQuant MS ermöglicht eine zuverlässige Bestimmung von Quecksilber im Ultraspurenbereich. Eine Methodennachweisgrenze von 0,3 ng/l wurde ohne die Notwendigkeit einer Vorkonzentration (z.B. Hydrid- oder Kaltdampferzeugung) erreicht. Der Autosampler ASPQ 3300 mit oneFAST Technologie gewährleistet eine hohe Effizienz und reduzierte Memory-Effekte. Die Analysenergebnisse der Referenzmaterialien und Ringversuchsproben erzielten eine sehr gute Übereinstimmung mit den zertifizierten Werten und liegen innerhalb der definierten Bereiche. Das moderne Design des RF-Generators des PlasmaQuant MS Elite ermöglicht sehr robuste Plasmabedingungen bei gleichzeitig geringstem Argongasverbrauch und eignet sich somit für komplexe Abwasserproben mit hohem Gehalt an gelösten Feststoffen.

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.