

Mercury – Method for the determination of vapour from mercury and its inorganic compounds in workplace air using atomic absorption spectrometry

[Quecksilber – Methode zur Bestimmung von Dämpfen des Quecksilbers und seinen anorganischen Verbindungen in der Luft am Arbeitsplatz mittels Atomabsorptionsspektrometrie]

Air Monitoring Methods in German language

R. Hebisch¹, N. Fröhlich¹, T. Houben¹, W. Schneider², A. Hartwig^{3,*}, MAK Commission⁴*

DOI: 10.1002/3527600418.am743997d0019

Abstract

This analytical method is a validated measurement procedure for the determination of vapour from mercury and its inorganic compounds in workplace air using atomic absorption spectrometry in a concentration range of one thousandth up to twice the currently valid Occupational Exposure Limit (OEL) or MAK value of 0.02 mg/m³. Both personal and stationary sampling can be performed for risk assessment at work. Sampling is carried out by drawing a defined volume of air through an adsorption tube filled with hopcalite (mixture of MnO₂ and CuO) using a flow-regulated pump. The flow rate is set to 250 mL/min with a recommended air sample volume of approx. 30 L at a sampling duration of 2 hours. After sampling the loaded hopcalite is transferred into a quartz boat and the collected mercury can be analysed directly via atomic absorption spectrometry (AAS). The quantitative determination is based on a calibration function obtained by means of a 10-point calibration. The limit of quantification is 0.013 µg/m³ based on an air sample volume of approx. 30 L with an expanded uncertainty between 18 and 21 %.

Keywords

Quecksilber; Arbeitsplatzmessung; Gefahrstoffe; Luftanalysen; Atomabsorptionsspektrometrie; AAS; Hopcalite; Messverfahren

Author Information

¹ Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Friedrich-Henkel-Weg 1-25, 44149 Dortmund

² Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Alte Heerstr. 111, 53757 Sankt Augustin

³ Vorsitzende der Ständigen Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Institut für angewandte Biowissenschaften, Abteilung Lebensmittelchemie und Toxikologie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Adenauererring 20a, Geb. 50.41, 76131 Karlsruhe

⁴ Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Kennedyallee 40, 53175 Bonn

* Email: R. Hebisch (luftanalysen-dfg@baua.bund.de), A. Hartwig (andrea.hartwig@kit.edu), MAK Commission (arbeitsstoffkommission@dfg.de)

Quecksilber – Methode zur Bestimmung von Dämpfen des Quecksilbers und seinen anorganischen Verbindungen in der Luft am Arbeitsplatz mittels Atomabsorptionsspektrometrie

Methodennummer	1
Anwendbarkeit	Luftanalyse
Analyt. Messprinzip	Atomabsorptionsspektrometrie
Abgeschlossen im	März 2016

Zusammenfassung

Mit der hier beschriebenen Analysenmethode können Dämpfe des Quecksilbers und seinen anorganischen Verbindungen in der Luft am Arbeitsplatz in einem Konzentrationsbereich vom 0,001- bis zum 2-fachen des derzeit gültigen Arbeitsplatzgrenzwertes (AGW) bzw. MAK-Wertes für Quecksilber von 0,02 mg/m³ bestimmt werden [1, 2]. Zur Probenahme wird ein definiertes Luftvolumen mit einer geeigneten Probenahmepumpe durch ein mit Hopcalite (Mischung aus MnO₂ und CuO) gefülltes Sammelröhrchen gesaugt. Nach Beendigung der Probenahme wird das mit Quecksilber beladene Hopcalite in ein Quarzschiffchen überführt und direkt mittels Atomabsorptionsspektrometrie analysiert. Die quantitative Bestimmung erfolgt anhand einer 10-Punkt-Kalibrierung unter Verwendung von Quecksilber-Kalibrierlösungen.

Kenndaten des Verfahrens

Präzision: Standardabweichung (rel.): $s = 2,6$ bis $11,5$ %
 Erweiterte Messunsicherheit: $U = 18$ bis 21 %
 im Konzentrationsbereich vom 0,1- bis zum 2-fachen Arbeitsplatzgrenzwert und $n = 6$ Bestimmungen

Bestimmungsgrenze:	absolut:	0,4 ng
	relativ:	0,013 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bei einem Probeluftvolumen von 30 L und einer Probenahmedauer von 2 h
Wiederfindung:		98 bis 111 %
Probenahmeempfehlung:	Probenahmedauer:	2 h
	Probeluftvolumen:	30 L
	Volumenstrom:	250 mL/min

Stoffbeschreibung

Quecksilber [7439-97-6]

Quecksilber ist ein natürlich vorkommendes Element mit dem Elementsymbol Hg, der Ordnungszahl 80 und der Atommasse 200,59 u. Es ist ein silberweißes, flüssiges Schwermetall mit einem Schmelzpunkt von $-38,83\text{ }^\circ\text{C}$ und einem Siedepunkt von $357\text{ }^\circ\text{C}$. Es hat eine Dichte von $13,5\text{ g}/\text{cm}^3$. Quecksilber besitzt eine hohe Oberflächenspannung, sodass es sich aufgrund der starken Kohäsion auf inerten Oberflächen zu Tropfen zusammenzieht. In der Natur kommt Quecksilber in reiner Form vor; meist findet man es als Mineral in Form von Zinnober (HgS). Darüber hinaus ist es Begleitmineral von Steinkohle. Mit vielen Metallen bildet es Legierungen, die sogenannten Amalgame. Quecksilber fand früher weite Verbreitung in Flüssigkeits- und Kontaktthermometern sowie in Barometern. Seit 2009 ist das Inverkehrbringen von neuen quecksilberhaltigen Fieberthermometern, Barometern und Blutdruckmessgeräten innerhalb der EU verboten; ausgenommen hiervon sind Messgeräte für den wissenschaftlichen oder medizinischen Gebrauch sowie Alt- und Gebrauchtgeräte.

In der chemischen Industrie wird Quecksilber bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse nach dem Amalgamverfahren eingesetzt. In großem Umfang wird Quecksilber zur Goldgewinnung verwendet. Anwendung findet Quecksilber auch im medizinischen Bereich, so z. B. als Zahnfüllmittel in Form von Amalgam und aufgrund seiner bakteriziden Wirkung als Konservierungsmittel für Impfstoffe. Quecksilber wird in Leuchtmitteln („Energiesparlampen“) eingesetzt, die die früher dominierenden Glühlampen ersetzen [3]. Mittlerweile wird aber auch dieser Einsatz durch die zunehmende Verwendung von LED-Leuchtmitteln zurückgedrängt. In Deutschland wurden im Jahr 2011 ca. 9,5 t Quecksilber emittiert. Etwa 70 % der Luftemissionen werden durch die Energieerzeugung verursacht [4]. Die weltweiten Quecksilberemissionen lagen 2010 bei ca. 1960 t. Hauptemittenten waren Goldschürfer und die kleingewerbliche Goldgewinnung sowie die Kohleverbrennung (Kraftwerke und Haushalte) mit etwa 37 % bzw. 24 % [5].

Der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) bzw. MAK-Wert für Quecksilber beträgt $0,02\text{ mg}/\text{m}^3\text{ E}$ [1, 2]. Die Spitzenbegrenzung ist nach Kategorie II mit dem Überschreitungsfaktor 8 festgesetzt. Weiterhin ist Quecksilber als krebserzeugend in Kategorie 3 B eingestuft und bezüglich der Hautresorption mit H und Sh gekennzeichnet.

zeichnet [2]. Zur Toxizität von Quecksilber siehe toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten [6].

Autoren: R. Hebisch, N. Fröhlich, T. Houben, W. Schneider

Inhaltsverzeichnis

1	Grundlage des Verfahrens	464
2	Geräte, Chemikalien und Lösungen	465
2.1	Geräte	465
2.2	Chemikalien	465
2.3	Lösungen	465
3	Probenahme und Probenaufbereitung	467
3.1	Probenahme	467
3.2	Probenaufbereitung	468
4	Atomabsorptionsspektrometrische Arbeitsbedingungen	468
5	Analytische Bestimmung	469
6	Kalibrierung	470
7	Berechnung des Analysenergebnisses	470
8	Beurteilung des Verfahrens	470
8.1	Präzision und erweiterte Messunsicherheit	471
8.2	Wiederfindung	471
8.3	Bestimmungsgrenze	472
8.4	Lagerfähigkeit	472
8.5	Einfluss der Luftfeuchte	472
8.6	Störeinflüsse	472
9	Diskussion	473
10	Literatur	473

1 Grundlage des Verfahrens

Mit Hilfe einer durchflussstabilisierten Probenahmepumpe wird ein definiertes Luftvolumen aus dem Atembereich durch ein mit Hopcalite gefülltes Sammelröhrchen gesaugt. Dabei werden in der Luft vorkommende Quecksilberdämpfe an Hopcalite, einer Mischung aus Kupfer- und Manganoxiden, adsorbiert. Eine gesonderte Probenaufarbeitung ist nicht erforderlich.

Das mit Quecksilber belegte Hopcalite kann nach der Entnahme aus dem Sammelröhrchen direkt atomabsorptionsspektrometrisch analysiert werden. Dazu wird das belegte Hopcalite in ein Quarzschiffchen überführt und entsprechend einem vorgegebenen Temperaturprogramm ausgeheizt. Nach Überleiten über einen Katalysator zur Reduktion vorhandener Quecksilberverbindungen wird das dabei freigesetzte elementare Quecksilber auf einer Goldfalle gesammelt. Anschließend wird das Quecksilber in die Messzelle überführt und atomabsorptionsspektrometrisch analysiert. Die quantitative Bestimmung erfolgt anhand einer 10-Punkt-Kalibrierung unter Verwendung von Quecksilber-Kalibrierlösungen.

2 Geräte, Chemikalien und Lösungen

2.1 Geräte

- Analysenwaage
- Quecksilber-Analysensystem (z. B. DMA-80, inkl. externer Steuereinheit und Autosampler, MLS GmbH, 88299 Leutkirch) mit zwei hintereinander angeordneten Küvetten (Messzellen) unterschiedlicher Empfindlichkeit (Arbeitsbereiche 0–20 ng und 20–1100 ng)
- Quarzschiffchen zur Beschickung des Analysengerätes
- Sammelröhrchen gefüllt mit Hopcalite (Anasorb® C300, Carulite® (HYDRAR)), Typ NIOSH (standardisiert 70 x 6 mm, Füllung an Adsorbens 200 mg, 20/40 mesh) (z. B. SKC, Bezugsquelle Analyt MTC, 79379 Müllheim)
- Röhrchenhalter
- Pumpe zur personenbezogenen Probenahme, geeignet für einen Volumenstrom von 250 mL/min (z. B. GilAir plus, Sensidyne, LP, St. Petersburg, U.S.A)
- Volumenstrommessgerät (z. B. TSI model 4199, TSI Inc., Shoreview, U.S.A.)
- Wägeschiffchen
- Messkolben, 50 und 100 mL
- Bechergläser, 10 mL
- Mikroliterpipetten, 10 bis 100; 100 bis 1000 und 500 bis 2500 µL
- Pipetten, 5 und 25 mL
- Spitzpinzette aus Metall
- Röhrchenschneider
- Metallspatel
- Spritzflasche
- kleine Bürste (zum Reinigen der Quarzschiffchen)

2.2 Chemikalien

Die zu bestimmenden Substanzen sollen die höchst mögliche Reinheit aufweisen.

- Sauerstoff 5.0 (Gas zum Betrieb des Atomabsorptionsspektrometers)
- Salzsäure 30 %ig suprapur (z. B. Merck KGaA, 64293 Darmstadt)
- Kaliumbromid p. a. (z. B. Merck)
- Kaliumbromat p. a. (z. B. Merck)
- Quecksilber-Standard (AAS standard solution, suprapur) 1000 µg/mL (z. B. Alfa Aesar GmbH & Co. KG, 76185 Karlsruhe)
- Reinstwasser
- Weizenmehl W405

2.3 Lösungen

Im Folgenden wird die Vorgehensweise zur Herstellung der für die Kalibrierung notwendigen Lösungen beschrieben.

1406 Air Monitoring Methods

Kaliumbromid-Lösung:

In einen 50-mL-Messkolben, in dem ca. 20 mL Reinstwasser vorgelegt sind, werden 3 g KBr gegeben. Danach werden 25 mL der 30 %igen Salzsäure pipettiert und nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird der Messkolben mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Kaliumbromat-Lösung:

In einem 50-mL-Messkolben werden 2 g KBrO_3 mit Reinstwasser auf 30 mL verdünnt. Danach werden 5 mL der 30 %igen Salzsäure pipettiert und der Messkolben mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Quecksilber-Lösungen:

Aus der Stammlösung (Quecksilber-Standard mit 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$) werden die folgenden Standardlösungen 1 und 2 jeweils vor Durchführung der analytischen Bestimmungen hergestellt.

Standardlösung 1: Quecksilber (0,01 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$)

1 mL Stammlösung wird in einen 100-mL-Messkolben unter Hinzugabe von jeweils 200 μL Kaliumbromid- und Kaliumbromat-Lösung pipettiert. Danach wird der Messkolben mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Standardlösung 2: Quecksilber (0,1 $\text{ng}/\mu\text{L}$)

1 mL von Standardlösung 1 wird in einen 100-mL-Messkolben unter Hinzugabe von jeweils 200 μL Kaliumbromid- und Kaliumbromat-Lösung pipettiert. Danach wird der Messkolben mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Die frisch angesetzten Standardlösungen sind unter üblichen Laborbedingungen maximal 14 Tage haltbar!

Kalibrierlösungen:

Die Kalibrierlösungen werden entsprechend den in Tabelle 1 aufgeführten Angaben in 50-mL-Messkolben hergestellt. Zur Stabilisierung werden allen Kalibrierlösungen jeweils 100 μL der Kaliumbromid- und der Kaliumbromat-Lösung zugegeben. Die Kalibrierlösungen decken den gesamten Arbeitsbereich von der Bestimmungsgrenze bis zum doppelten Arbeitsplatzgrenzwert (AGW, MAK-Wert) bei Verwendung der beiden Küvetten des Analysensystems ab. Entsprechend der Aufgabenstellung und dem zu erwartenden Konzentrationsbereich können die erforderlichen Kalibrierlösungen gewählt werden.

Die Kalibrierlösungen sind in ausreichender Anzahl zu verwenden. Zudem sind möglichst 10-Punkt-Kalibrierungen durchzuführen, weil die daraus resultierenden Kalibrierfunktionen nicht linear (Polynome 2. Grades) sind. Dabei gilt zu berücksichtigen, dass der Übergang zwischen den Messbereichen der beiden Küvetten abgedeckt sein muss. Bei Vorliegen entsprechender Information über die zu erwartende Quecksilberkonzentration in den Analysenproben kann der Kalibrierbereich auch mit entsprechend weniger Kalibrierlösungen abgedeckt werden. Die Kalibrierlösungen sind stets frisch anzusetzen.

Tab. 1 Herstellung der Kalibrierlösungen

Kalibrier- lösung	Hg-Gehalt [ng/250 μ L]	Stammlösung [μ L]	Standard 1 [μ L]	Standard 2 [μ L]	KBr-Lösung [μ L]	KBrO ₃ -Lösung [μ L]
1	0,5	0	0	1000	100	100
2	0,75	0	0	1500	100	100
3	1,0	0	0	2000	100	100
4	1,75	0	0	3500	100	100
5	2,5	0	50	0	100	100
6	5,0	0	100	0	100	100
7	7,5	0	150	0	100	100
8	10,0	0	200	0	100	100
9	12,5	0	250	0	100	100
10	15,0	0	300	0	100	100
11	17,5	0	350	0	100	100
12	20,0	0	400	0	100	100
13	22,5	0	450	0	100	100
14	25,0	0	500	0	100	100
15	27,5	0	550	0	100	100
16	30,0	0	600	0	100	100
17	40,0	0	800	0	100	100
18	50,0	0	1000	0	100	100
19	75,0	0	1500	0	100	100
20	100,0	0	2000	0	100	100
21	250,0	50	0	0	100	100
22	500,0	100	0	0	100	100
23	750,0	150	0	0	100	100
24	1000	200	0	0	100	100

3 Probenahme und Probenaufbereitung

3.1 Probenahme

Die Probenahme kann sowohl ortsfest als auch personenbezogen erfolgen. Unmittelbar vor Beginn der Probenahme wird ein mit Hopcalite gefülltes Sammelröhrchen geöffnet und mit einer durchflussstabilisierten Pumpe verbunden. Anschließend wird mit einem Volumenstrom von 250 mL/min gearbeitet. Bei einer empfohlenen Probenahmedauer von 2 Stunden entspricht dies einem Probeluftvolumen von

1408 Air Monitoring Methods

ca. 30 Litern. Am Ende der Probenahme ist der Volumenstrom auf Konstanz zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom größer $\pm 5\%$, wird empfohlen, die Messung zu verwerfen [7]. Nach der Probenahme werden die mit Quecksilber beladenen Sammelröhrchen mit den mitgelieferten Kappen verschlossen und unverwechselbar beschriftet.

Anmerkung

Es ist darauf zu achten, dass genügend Hopcalite-Sammelröhrchen mitzuführen sind, um zusätzliche Feld-Blindproben erzeugen zu können.¹⁾

Das Verfahren wurde mit einem Volumenstrom von 250 mL/min bis zu einem Probeluftvolumen von 120 L ($\hat{=}$ 8 h) geprüft [8]. Bei Quecksilberkonzentrationen bis zum ca. doppelten AGW konnte bei einer Probenahmedauer von bis zu acht Stunden kein Durchbruch auf einem nachgeschalteten Sammelröhrchen festgestellt werden ($\leq 1\%$).

3.2 Probenaufbereitung

Zur Probenaufbereitung wird im Labor das mit Quecksilber beladene Hopcalite aus dem Sammelröhrchen in ein Quarzschiffchen überführt. Dazu wird das Sammelröhrchen mit einem Röhrchenschneider vorsichtig geöffnet, die Glaswolle mit einer Spitzpinzette aus dem Sammelröhrchen entfernt und danach das beladene Hopcalite in ein Quarzschiffchen überführt; ggf. muss dabei zur vollständigen Entleerung gegen das geöffnete Sammelröhrchen von außen geklopft werden. Das Quarzschiffchen wird anschließend in den Autosampler des Quecksilber-Analysensystems gestellt und entsprechend den in Tabelle 2 beschriebenen Temperaturprogrammen analysiert.

4 Atomabsorptionsspektrometrische Arbeitsbedingungen

Nachfolgend sind die Geräteparameter des Quecksilber-Analysensystems dargestellt.

Gerät:	Quecksilber-Analysensystem DMA-80 mit Autosampler
Analysenwellenlänge:	253,7 nm
Autosampler:	im Analysensystem integriert; 40 Stellplätze
Verbrennungsgas:	Sauerstoff 5.0 (6–10 L/h; 400 kPa Arbeitsdruck)

In Tabelle 2 sind die Temperaturprogramme des Quecksilber-Analysensystems für die Systemprüfung ohne Quarzschiffchen sowie für die Kalibrierlösungen und Analysenproben (einschließlich Blindproben und Mehl) aufgeführt.

1) Empfehlung für Anzahl der Feld-Blindproben: (Anzahl der Analysenproben)/4 + 1

Tab. 2 Temperaturprogramme des Quecksilber-Analysensystems

	Systemprüfung (Blindwertmethode)	Kalibrierlösung	Analysenproben (Hopcalite)
max. Starttemperatur *	500 °C	200 °C	200 °C
Aufheizrate 1	max.	max.	100 °C/60 s
Temperatur 1	750 °C	300 °C	300 °C
Verweildauer bei T1	180 s	120 s	0
Aufheizrate 2	–	max.	450 °C/180 s
Temperatur 2	–	750 °C	750 °C
Verweildauer bei T2	–	180 s	180 s
Spüldauer (Sauerstoff, 6–10 L/h)	30 s	60 s	60 s
Goldfalle			
Ausheizdauer	12 s	12 s	12 s
Ausheiztemperatur	900 °C	900 °C	900 °C
Aufzeichnungsdauer der Messsignale der Messzellen	24 s	30 s	30 s

* Es ist eine max. Starttemperatur angegeben, da das Analysensystem nach einer vorhergehenden Messung jeweils abkühlen muss. Wird mit einer tieferen Starttemperatur begonnen, verlängert sich die Wartezeit bis zur nächsten Analyse ggf. deutlich. Alle weiteren Arbeitsschritte bleiben unverändert.

Anmerkung

Es ist darauf zu achten, dass im Gegensatz zu den Kalibrierlösungen die Analysenproben Feststoffe sind, die bei einer zu schnellen Aufheizrate im Schiffchen „zu springen bzw. tanzen“ beginnen, wodurch es zu Verlusten an Analyt kommen kann.

5 Analytische Bestimmung

Vor Beginn der analytischen Bestimmung wird das Analysensystem zweimal ohne eingestelltes Quarzschiffchen betrieben (Systemprüfung siehe Tabelle 2). Zur Reinigung des Katalysators im Analysensystem wird danach ein mit ca. 100 µg Mehl gefülltes Quarzschiffchen dem vollständigen Temperaturprogramm für die Analysenproben (siehe Tabelle 2) unterzogen. Um den Blindwert zu bestimmen, wird die Füllung eines unbenutzten Hopcalite-Sammelröhrchens in regelmäßigen Abständen analysiert.

Zur analytischen Bestimmung wird der vollständige Inhalt eines belegten Hopcalite-Sammelröhrchens in ein Quarzschiffchen überführt und unter den in Abschnitt 4 angegebenen Bedingungen analysiert. Die quantitative Bestimmung erfolgt anhand einer Kalibrierfunktion, die mit Quecksilber-Kalibrierlösungen entsprechend Tabelle 1 ermittelt wurde. Zur Auswertung der Kalibrierlösungen und

1410 Air Monitoring Methods

Analysenproben werden die Peakhöhen verwendet. (Die Verwendung der Peakflächen liefert vergleichbare Ergebnisse.)

6 Kalibrierung

Die mit den in Tabelle 1 aufgeführten Kalibrierlösungen erstellte Kalibrierfunktion ist langzeitstabil. Die Kalibrierfunktion ist arbeitstäglich mittels Analyse von zwei Kalibrierproben durch Rekalibrierung zu überprüfen. Es wird empfohlen, die Überprüfung mit Kalibrierlösungen mit Gehalten von 10 bzw. 100 ng Quecksilber/250 µL durchzuführen.²⁾ Vor jeder Kalibrierung/Rekalibrierung sind zwei mit 250 µL Reinstwasser beladene Quarzschiffchen entsprechend dem Temperaturprogramm für Kalibrierproben (siehe Tabelle 2) zu analysieren. Die Kalibrierung ist neu zu erstellen, wenn die analytischen Bedingungen sich ändern oder die Qualitätskontrolle dazu Anlass gibt.

7 Berechnung des Analyseergebnisses

Anhand der erhaltenen Peakhöhen wird aus der jeweiligen Kalibrierkurve die zugehörige Masse X in ng entnommen. Da die Füllung eines Hopcalite-Sammelröhrchens ohne weitere Bearbeitungsschritte direkt analysiert wird, entspricht die gefundene Masse X in ng an Quecksilber der gesammelten Absolutmasse während der Probenahme. Die zugehörige Massenkonzentration (ρ) errechnet sich nach Gleichung (1) wie folgt:

$$\rho = \frac{X_{Hg}}{V} \quad (1)$$

Es bedeuten:

- ρ Massenkonzentration an Quecksilber in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
- X_{Hg} Masse an Quecksilber in der Analysenprobe in ng
- V Probeluftvolumen in Liter (errechnet aus dem Volumenstrom und der Probenahmedauer)

8 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden nach Maßgabe der DIN EN 482 [9] und DIN 32645 [10] mit Hopcalite-Sammelröhrchen SKC, Carulite (HYDRAR), Lot 8679, ermittelt.

2) Dies entspricht den Kalibrierlösungen 8 und 20 in Tabelle 1.

Zur Ermittlung der Kenndaten wurde eine quecksilberhaltige Atmosphäre mit Quecksilberkonzentrationen im Mindestmessbereich (ca. 0,1-, ein- und zweifacher AGW) erzeugt. Die Quecksilberkonzentration wurde parallel dazu mit einem direkt anzeigenden Messgerät Tracker 3000 IP (Mercury Instruments GmbH, 85757 Karlsfeld) aufgezeichnet und als Referenzwert verwendet. Dabei betrug Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit kontinuierlich 21 °C bzw. 55 %.

8.1 Präzision und erweiterte Messunsicherheit

Zur Ermittlung der Präzision wurden jeweils sechs Hopcalite-Sammelröhrchen mit drei verschiedenen Quecksilberkonzentrationen (2,6; 20,7 und 38,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) aus einer Prüfgasatmosphäre dotiert. Anschließend wurde für 30 Minuten saubere Luft mit einem Volumenstrom von 250 mL/min durch die Röhrchen gesaugt. Die Sollwerte wurden mit dem Tracker 3000 IP überwacht und waren während der Probenahme konstant. Die belegten Sammelröhrchen wurden anschließend entsprechend den Abschnitten 3.2, 4 und 5 aufbereitet und analysiert. Je Serie wurden zwei nicht belegte Hopcalite-Sammelröhrchen als Blindwerte mit untersucht. Die ermittelten Luftkonzentrationen sowie die zugehörigen Standardabweichungen und Wiederfindungen bei diesen Quecksilberkonzentrationen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Die erweiterte Messunsicherheit wurde unter Berücksichtigung aller relevanten Einflussgrößen nach DIN EN 482 [9] abgeschätzt und nach [11] berechnet. Dazu wurden die in den Tabellen 3 und 4 aufgeführten Werte für die Wiederholstandardabweichung, Wiederfindung und Lagerfähigkeit verwendet. Die erweiterte Messunsicherheit liegt im Bereich zwischen 18 und 21 %. Die einzelnen Werte können Tabelle 3 entnommen werden.

Tab. 3 Kenndaten der Validierung

Konzentration Sollwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Konzentration gefunden [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Wiederholstandardabweichung (rel.) [%]	Wiederfindung [%]	erweiterte Messunsicherheit U [%]
2,6	2,87	2,8	111	20,8
20,7	20,5	1,7	98,9	17,6
38,8	38,1	1,1	98,4	17,7

8.2 Wiederfindung

Die Wiederfindung wurde im Zuge der Ermittlung der Präzision im Mindestmessbereich (Abschnitt 8.1) aus jeweils sechs Parallelproben bestimmt. In Tabelle 3 sind die überprüften Konzentrationen sowie die ermittelten Wiederfindungen aufgeführt. Die mittlere Wiederfindung von Quecksilber betrug 103 ± 6 %. Die Wiederfindung ist aufgrund dieses ermittelten Wertes nicht bei der Berechnung des Ergebnisses zu berücksichtigen.

1412 Air Monitoring Methods

8.3 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze wurde entsprechend DIN 32645 [10] aus einer 10-Punkt-Kalibrierung mit 0,5 bis 5 ng an Quecksilber in wässriger Lösung ermittelt. Dabei ergab sich eine absolute Bestimmungsgrenze von 0,4 ng Quecksilber. Bei den empfohlenen Probenahmebedingungen (2 h, 250 mL/min) ergibt sich daraus eine relative Bestimmungsgrenze von 0,013 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

8.4 Lagerfähigkeit

Zur Ermittlung der Lagerfähigkeit wurden je 12 Hopcalite-Sammelröhrchen für 30 Minuten mit einem Volumenstrom von 250 mL/min aus einer kontrollierten Testgasatmosphäre mit Quecksilberkonzentrationen von 1,95; 18,7 und 37,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dotiert. Die mit Schutzkappen verschlossenen Sammelröhrchen wurden danach unter üblichen Laborbedingungen bei Tageslicht gelagert.

Je zwei Hopcalite-Sammelröhrchen mit o. a. Dotierungen wurden nach einem Tag sowie nach einer, zwei, drei, vier und fünf Wochen entsprechend den Abschnitten 3.2, 4 und 5 aufbereitet und analysiert. Die zugehörigen Messwerte sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die verlustfreie Lagerfähigkeit der Proben im adsorbierten Zustand beträgt bei Raumtemperatur mindestens 5 Wochen. Zur Lagerung sind die Sammelröhrchen mit den zugehörigen Kappen zu verschließen.

8.5 Einfluss der Luftfeuchte

Alle Untersuchungen erfolgten in einem klimatisierten Labor bei einer Raumtemperatur von 21 °C und einer relativen Luftfeuchte von 55 %. Eine Untersuchung zum Einfluss der relativen Luftfeuchte wurde nicht durchgeführt.

In der Literatur [12] sind Untersuchungen mit Adsorptionsröhrchen beschrieben, die mit 200 mg Carulite (Hydrar) gefüllt sind. Die Untersuchungen zeigten bei einer Quecksilberkonzentration von 50 $\mu\text{g}/\text{L}$, dass ein Einfluss der Temperatur im Bereich von 5–40 °C und einer relativen Luftfeuchte im Bereich von 20–70 % vernachlässigt werden kann.

8.6 Störeinflüsse

Für die hier beschriebene Analysenmethode sind keine Störeinflüsse bekannt.

Ob organische Quecksilberverbindungen in gleicher Weise gesammelt werden können, wurde nicht untersucht. Für den Fall, dass dies erfolgt, ist von einer Erhöhung des Messsignals auszugehen.

Tab. 4 Untersuchung der Lagerfähigkeit

Sollwert Tracker (Mittelwert)	Quecksilberkonzentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		
	1,95	18,7	37,2
Lagerung	Wiederfindung [%]		
1 Tag	110	95,9	99,3
1 Tag	116	95,1	102
1 Woche	105	97,5	102
1 Woche	106	96,0	98,9
2 Wochen	114	90,2	102
2 Wochen	102	97,0	95,8
3 Wochen	114	95,9	99,4
3 Wochen	106	97,2	102
4 Wochen	115	97,9	101
4 Wochen	115	99,9	103
5 Wochen	117	96,4	102
5 Wochen	108	100	103
Mittelwert	111	96,6	101
Standardabweichung	5,05	2,53	2,16
Rel. Standardabweichung	4,6 %	2,6 %	2,1 %

9 Diskussion

Die hier beschriebene Analysenmethode ermöglicht eine schnelle und zuverlässige Bestimmung von Quecksilber in der Luft in Arbeitsbereichen.

Die Probenahme wird personenbezogen mit Hopcalite als Sammelphase durchgeführt. Die analytische Bestimmung erfolgt dabei direkt aus der Sammelphase ohne weitere Aufarbeitung mittels Atomabsorptionsspektrometrie. Die ermittelten Verfahrenskenndaten erfüllen die Anforderungen entsprechend DIN EN 482 [9]. Die Bestimmungsgrenze bei zweistündiger Probenahme und einem Probeluftvolumen von 30 Litern beträgt $0,013 \mu\text{g}/\text{L}$. Die erweiterte Messunsicherheit der Methode liegt im Bereich zwischen 18 und 21 %.

10 Literatur

- 1 TRGS 900 (2006) Arbeitsplatzgrenzwerte. BAuBl Heft 1/2006 S. 41-55 zuletzt geändert und ergänzt: GMBL 2016 S. 886-889 [Nr. 45] v. 4.11.2016, <http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/TRGS-900.html>

1414 Air Monitoring Methods

- 2 DFG – Deutsche Forschungsgemeinschaft (2016) MAK- und BAT-Werte-Liste 2016. Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 52, Wiley-VCH, Weinheim, <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/9783527805976>
- 3 Verordnung (EG) Nr. 245/2009 der Kommission vom 18. März 2009 zur Durchführung der Richtlinie 2005/32/EG des Europäischen Parlaments und des Rates im Hinblick auf die Festlegung von Anforderungen an die umweltgerechte Gestaltung von Leuchtstofflampen ohne eingebautes Vorschaltgerät, Hochdruckentladungslampen sowie Vorschaltgeräte und Leuchten zu ihrem Betrieb und zur Aufhebung der Richtlinie 2000/55/EG des Europäischen Parlaments und des Rates
- 4 Umweltbundesamt (2015) https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/376/dokumente/emissionsentwicklung_1990_-_2013_fuer_schwermetalle.xlsx
- 5 UNEP (2013) Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland
- 6 Hartwig A (Hrsg.) (2011) Quecksilber und anorganische Quecksilberverbindungen. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, 51. Lieferung, Wiley-VCH, Weinheim, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.mb743997anod0051/pdf>
- 7 DIN EN ISO 13137 (2014) Arbeitsplatzatmosphäre – Pumpen für die personenbezogene Probenahme von chemischen und biologischen Arbeitsstoffen – Anforderungen und Prüfverfahren (Deutsche Fassung EN ISO 13137:2013). Beuth Verlag, Berlin
- 8 Houben T (2015) Validierung eines Analysenverfahrens zur Ermittlung der Quecksilberbelastungen in Gasphasen bei kommunalen Sammelstellen für ausgesonderte Leuchtmittel. Bachelorarbeit, Hochschule Niederrhein Krefeld, Fachbereich Chemie
- 9 DIN EN 482 (2015) Exposition am Arbeitsplatz – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe; Deutsche Fassung EN 482:2012+A1:2015. Beuth Verlag, Berlin
- 10 DIN 32645 (2008) Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung. Beuth Verlag, Berlin
- 11 Heckmann P, Breuer D (2013) Berechnung der erweiterten Messunsicherheit nach IFA, <http://www.dguv.de/ifa/Praxishilfen/Praxishilfen-Gefahrstoffe/index.jsp>
- 12 Health and Safety Executive (HSE) (2002) Methods for the determination of hazardous substances, 16/2 Mercury and its inorganic divalent compounds in air. <http://www.hsl.gov.uk/resources/publications/mdhs/mdhs-revisions>

Autoren: R. Hebisch, N. Fröhlich, T. Houben, W. Schneider