

Dr. Heinz Rüdell, Dr. Jan Kösters, Ing. grad. Josef Schörmann
Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie,
Auf dem Aberg 1, D-57392 Schmallenberg

Inhaltsverzeichnis

1	Umweltprobenbank des Bundes	2
2	Allgemeine Angaben	2
3	Beschreibung der Methodik	2
4	Material und Reagenzien	3
	4.1 Gefäße für Elementlösungen	3
	4.2 Weiteres Material	3
	4.3 Reagenzien	3
	4.4 Standardlösungen und Referenzmaterial	3
5	Durchführung	4
	5.1 Auswahl der Proben und Einwaage.....	4
	5.2 Extraktion der Umweltproben.....	4
	5.3 Ionenaustauschverfahren	4
	5.4 UV-Aufschluss.....	4
	5.5 Methylquecksilber-Bestimmung mit Hilfe der ICP-MS	5
6	Methodenvalidierung	5
7	Dokumentation	6
8	Auswertung	6
9	Angabe der Ergebnisse	6
10	Analysenbericht	7
11	Repräsentative Analysenergebnisse	7
12	Literatur	7
	Anhang A: Beispiel Standardadditionsverfahren	8
	Anhang B: Repräsentative Analysenergebnisse	9

**Verfahrensrichtlinien für Probenahme, Transport, Lagerung und chemische Charakterisierung
von Umwelt- und Humanproben**

März 2011, V 2.1.1

1 Umweltprobenbank des Bundes

Die Umweltprobenbank des Bundes (UPB) ist ein Instrument der Umweltbeobachtung des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) unter fachlicher und administrativer Koordinierung des Umweltbundesamtes (UBA). Die UPB sammelt ökologisch repräsentative Umweltproben sowie Humanproben, lagert sie ein und untersucht sie auf umweltrelevante Stoffe.

Die Langzeitlagerung erfolgt unter Bedingungen, die eine Zustandsveränderung oder einen Verlust chemischer Eigenschaften über einen Zeitraum von mehreren Jahrzehnten weitestgehend ausschließen. Damit stellt das Archiv Proben für die retrospektive Untersuchung solcher Stoffe bereit, deren Gefährdungspotential für die Umwelt oder die menschliche Gesundheit heute noch nicht bekannt ist.

Umfassende Informationen zur UPB sind unter www.umweltprobenbank.de verfügbar.

2 Allgemeine Angaben

Diese Richtlinie zur Bestimmung des Gehalts von Methylquecksilberverbindungen in Umweltproben durch Massenspektrometrie nach Ionisierung im induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS, inductively coupled plasma-mass spectrometry) ist die Fortschreibung einer Verfahrensrichtlinie, die im Rahmen der Umweltprobenbank des Bundes zur Untersuchung von Umweltproben entwickelt wurde (UMWELTBUNDESAMT 1996). Das dort beschriebene Bestimmungsverfahren ist allerdings die Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (cold vapor AAS, CV-AAS). Aufgrund der höheren Spezifität und Empfindlichkeit wird im Rahmen der UPB die Bestimmung mit der ICP-MS bevorzugt.

Die vorliegende Richtlinie wurde optimiert für folgende Probenarten: Dreikantmuschel, Miesmuschel und Rehleber. Das Material wird als gemahlene Homogenat tiefgefroren eingesetzt. Die beschriebene Methodik ist prinzipiell aber auf andere biologische Proben übertragbar. Wenn Proben eingesetzt werden, für die bislang keine Erfahrungen vorliegen, ist eine geeignete Validierung durchzuführen (siehe Abschnitt 6).

Der untere Anwendungsbereich des beschriebenen Verfahrens ist von der jeweiligen Matrix und den damit verbundenen Störungen abhängig. Die Bestimmungsgrenze für das Standardadditionsverfahren liegt bei ca. 1 ng/g bezogen auf Trockenmasse.

3 Beschreibung der Methodik

Für die Bestimmung von Methylquecksilberverbindungen in Umweltproben ist es notwendig, die organischen Quecksilberspezies von den anorganischen zu trennen, da diese in den Proben nebeneinander vorliegen. Dazu werden die Quecksilberspezies nach Salzsäureextraktion des Probenmaterials über einen Anionenaustauscher getrennt. Unter den gewählten Bedingungen werden die anorganischen Quecksilberspezies gebunden, während die organischen nicht zurückgehalten werden und durch den Ionenaustauscher durchlaufen. Das Eluat wird gesammelt und einem UV-Aufschluss unterzogen, um noch eventuell störende Matrixkomponenten der Probe durch Oxidation größtenteils zu zerstören. Im so behandelten Eluat wird mittels ICP-MS unter Anwendung der Standardadditionsmethode das enthaltene Quecksilber bestimmt. Aus dem Quecksilbergehalt wird dann die Konzentration des Methylquecksilbers als Kation berechnet und berichtet.

Die Extraktion und der Ionenaustausch erfolgen unter Lichtausschluss, um den Abbau von Methylquecksilber durch photochemische Prozesse zu verhindern.

Bei diesem Verfahren handelt es sich um eine operational definierte Methodik, da ihr die Annahme zugrunde liegt, dass die gesamte unter diesen Bedingungen aus der Probe isolierte Quecksilberfraktion aus Methylquecksilberverbindungen besteht. Theoretisch könnten auch andere organische Quecksilberverbindungen vorliegen. Allerdings gibt es in der Literatur bislang keine Hinweise auf das Vorkommen anderer organischer Hg-Spezies in relevanter Menge (SCERBO ET AL. 2005).

4 Material und Reagenzien

4.1 Gefäße für Elementlösungen

Die Stabilität verdünnter Quecksilberlösungen (sowohl Proben- als auch Standardlösungen) wird wesentlich vom verwendeten Gefäßmaterial beeinflusst. Die Eignung des jeweiligen Gefäßmaterials für den vorgesehenen Anwendungszweck ist zu prüfen. Für die Elementbestimmung im Spurenbereich sollten keine Geräte aus Glas oder Polyvinylchlorid (PVC) verwendet werden. Geeignet sind Gefäße aus Perfluoralkoxy-Kunststoff (PFA), Hexafluorethylenpropylen (FEP) oder Quarz. In vielen Fällen sind auch hochdichtes Polyethylen (PE; z.B. HDPE-Gefäße, die für Szintillationsmessungen angeboten werden) und Polypropylen (PP) als Material geeignet. Insbesondere bei Wiederverwendung sind die Gefäße vor Gebrauch mit Salpetersäure zu spülen oder mit siedender konzentrierter Salpetersäure im geschlossenen System auszudampfen.

Verwendet werden hier:

4.1.1 PP-Kunststoffvials, 50 mL.

4.1.2 PE-Kunststoffvials, 15 mL.

4.1.3 PP-Kunststoffvials, 20 mL.

4.2 Weiteres Material

4.2.1 Hülsen aus Aluminiumfolie.

4.2.2 Leer-Reservoirs, 8 mL (z.B. Fa. Amchro GmbH, Hattersheim).

4.2.3 Vakuum Arbeitsstation (z.B. Fa. Amchro GmbH, Hattersheim).

4.2.4 PTFE-Durchflusshähne (z.B. Fa. J.T. Baker, Deventer, NL).

4.2.5 Messkolben (10 mL, 20 mL, 50 mL).

4.2.6 Variable Pipetten (250; 1000 µL) und passende Pipettenspitzen.

4.2.7 10 mL-Messzylinder.

4.2.8 Horizontal-Schüttelmaschine.

4.2.9 Zentrifuge, maximale g-Zahl mindestens

5000, mit passenden Zentrifugengefäßen (50mL PE-Plastikvial)

4.2.10 UV-Aufschlussgerät, z.B. „MAUV-2000 UV-Digestion der Fa. Maassen GmbH (Reutlingen), mit passenden Aufschlussgefäßen aus Quarz.

4.2.11 Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS), geeignet für den Massenbereich um 200 m/z. Die Auflösung muss in diesem Bereich mindestens 1 m/z betragen (m = relative Masse eines Isotops; z = Ladungszahl) inklusive Massendurchflussregler für das Zerstäubergas sowie möglichst auch für das Hilfs- und Kühlgas, Zerstäubersystem mit regelbarer pulsationsarmer Pumpe und Argon mit mindestens 99,99 % Reinheit.

4.3 Reagenzien

4.3.1 Wasser aus einem Reinstwassersystem, Qualität: spezifischer Widerstand > 18,2 MΩ cm.

4.3.2 Salpetersäure, $\rho(\text{HNO}_3) > 1,39 \text{ g/mL}$ ($\geq 65 \%$).

4.3.3 Salpetersäure, verdünnt (10 %), aus 4.3.2 mit Reinstwasser (4.3.1).

4.3.4 Salpetersäure, 8 M, verdünnt aus 4.3.2 mit Reinstwasser (4.3.1).

4.3.5 Salpetersäure, verdünnt (3 %) aus 4.3.2 mit Reinstwasser (4.3.1).

4.3.6 Salzsäure, $\rho(\text{HCl}) > 1,15 \text{ g/mL}$ (J.T. Baker) ($\geq 30 \%$).

4.3.7 Salzsäure, verdünnt (15 %), aus 4.3.6 mit Reinstwasser (4.3.1).

4.3.8 Salzsäure, verdünnt (5 %) aus 4.3.6 mit Reinstwasser (4.3.1).

4.3.9 Ionenaustauscher DOWEX® 1x8, 100-200 mesh, Chloridform.

4.3.10 Wasserstoffperoxid, 30 %, suprapur (Merck).

4.4 Standardlösungen und Referenzmaterial

4.4.1 Quecksilber-Standardlösung, 1000 µg/mL.

4.4.2 Rhodium-Standardlösung, 1000 µg/mL.

4.4.3 Zertifiziertes Referenzwasser, z.B. NIST 1641d.

4.4.4 zertifiziertes Referenzmaterial mit Proben-ähnlicher Matrix.

5 Durchführung

5.1 Auswahl der Proben und Einwaage

Im Rahmen der UPB werden routinemäßig Dreikantmuscheln, Miesmuscheln und Rehleber auf Methylquecksilberverbindungen untersucht. Die jeweils zu untersuchenden Proben werden aus dem UPB-Lager entnommen. Je Homogenat und Jahr werden routinemäßig drei UPB Teilproben (als Doppelbestimmung; d.h. $n = 6$) und zwei UPB-Referenzhomogenate derselben Matrix untersucht.

Routinemäßig werden für den Einwaagevorgang 50 mL PE-Plastikvials verwendet, die mit Aluhüllen versehen werden, um eine Extraktion unter Lichtausschluss zu gewährleisten. Es werden jeweils zwei mal 1,0 g der zu untersuchenden Umweltprobe in die lichtgeschützten Vials genau eingewogen. Zur Überprüfung des Verfahrens und zur Angabe der Messunsicherheit wird jeweils ein geeignetes zertifiziertes Referenzmaterial mitgeführt. Falls das Referenzmaterial höhere Methylquecksilbergehalte als die Probe enthält, kann auch die eingesetzte Menge reduziert werden. (z.B. je 0,2 g NIST 2977 Mussel Tissue).

5.2 Extraktion der Umweltproben

Das zu untersuchende Material wird mit 20 mL 15 %-iger HCl (4.3.7) versehen und über Nacht auf der Schüttelmaschine (150 min^{-1}) extrahiert. Als weitere Qualitätssicherungsproben werden pro Messung 2 Blindwerte, bestehend aus 20 mL Salzsäure (15 %), über das gesamte Verfahren mitgeführt. Nach der Extraktion müssen die Proben zentrifugiert werden (20 min. bei 5000 g), um die feste Phase von der flüssigen zu trennen. Nach dem Zentrifugieren wird die flüssige Phase sofort vorsichtig in 20 mL Kunststoffvials überführt, da sich der Bodenkörper nach dem Zentrifugieren rasch wieder löst. Das so erhaltene

Eluat wird bis zum Ionenaustauschverfahren lichtgeschützt aufbewahrt (maximal 2 Stunden).

5.3 Ionenaustauschverfahren

Die Trennung des anorganischen Quecksilbers vom organischen erfolgt mit Hilfe des stark basischen Anionenaustauschers DOWEX® 1x8 (in der Chloridform). Dieser besteht aus einem Polystyrolharz-Grundgerüst und den funktionellen Trimethylammonium-Gruppen.

Zunächst werden 8 mL Leer-Reservoirs mit 50 mg Quarzwolle, 1 g Ionenaustauschermaterial und 50 mg Quarzwolle schichtweise bestückt. Danach werden die Ionenaustauschersäulen auf die mit den PTFE-Durchflusshähnen bestückte Extraktionskammer fixiert (4 - 6 Proben gleichzeitig). Die Säulen werden zunächst mit 20 mL 8 M HNO_3 und 20 mL Reinstwasser gewaschen. Mit 20 mL Salzsäure (15 %) wird der Ionenaustauscher in die Chloridform überführt. Es erfolgt eine Belegung der tertiären Aminogruppen mit den Chloridionen der Salzsäure. Wenn dies geschehen ist, werden die extrahierten, zentrifugierten Eluate über die Säule gegeben. Dabei durchlaufen die Methylquecksilberverbindungen die Austauschersäule. Sie liegen anschließend als CH_3HgCl vor. Die anorganischen Quecksilberverbindungen hingegen werden auf der Anionenaustauschersäule als Chlorokomplexe ($[\text{HgCl}_4]^{2-}$) zurückgehalten und durchlaufen das Austauschmaterial nicht. Sobald die gesamte Probe die Säule passiert hat, werden weitere 10 mL Salzsäure (15 %) aufgegeben, um die noch verbliebenen Methylquecksilberreste zu eluieren. Das Gesamtvolumen, welches zur Probe gegeben wird, beträgt somit 30 mL (Bezugsvolumen für die Auswertung)

5.4 UV-Aufschluss

Die Methylquecksilbereluate werden nach dem Ionenaustauschverfahren mit 2 mL Wasserstoffperoxid versetzt, in die UV-Aufschlussröhrchen verteilt und einem zweistündigen UV-Aufschluss unterzogen. Der Aufschluss ist notwendig, wenn die Proben eine deutliche Färbung aufweisen (als Zeichen einer hohen Matrixbelastung), da es sonst bei der ICP-MS-Messung zu Signalverfälschungen kommen kann. Das Wasserstoff-

peroxid oxidiert unter UV-Bestrahlung zum größten Teil die störende Matrix, so dass nach dem Aufschluss klare, gering gefärbte Lösungen erhalten werden.

5.5 Methylquecksilber-Bestimmung mit Hilfe der ICP-MS

Die aufgeschlossenen Proben werden für die ICP-MS Messung vorbereitet. Grundeinstellungen und Bedienungsschritte sind der SOP zur ICP-MS (Bestimmung von Elementgehalten in Umweltproben durch induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie; RÜDEL ET AL., 2011) zu entnehmen.

Für die quantitative Messung werden zwei Verfahren benutzt, um den Quecksilbergehalt von Proben, Leerwert und Reagenzienblindwert (Salzsäure, 15 %; 10 Reagenzienblindwerte pro Messung) zu bestimmen:

Kalibriermethode: Bei der Kalibrierung werden die Quecksilbergehalte der Probe mit Hilfe einer Kalibriergeraden bestimmt. Dieses Verfahren wird für die Leerwerte und die Reagenzienblindwerte herangezogen. Die Methode wird angewandt, wenn unter anderem die Matrix der Standards mit der Matrix der Analysenprobe (Leerwerte, Reagenzienblindwerte) weitestgehend übereinstimmt.

Standardaddition: Das Standardadditionsverfahren ist eine Kalibrierung in der realen Probe durch stufenweise Zugabe einer definierten Menge des Analyten. Diese Methode wird in Anlehnung der DIN 32633 bei den Probenarten der Umweltprobenbank und den Referenzmaterialien herangezogen. Auf diese Weise wird versucht, vorhandene Matrixeffekte wie die Signalunterdrückung oder -erhöhung zu korrigieren, wenn die Matrix der Analysenprobe komplexer ist als die der Kalibrierlösungen.

Bei der Standardaddition wird die jeweils zu analysierende Probe in drei gleiche Teilproben geteilt, wobei die erste Probe ohne Aufstockung bleibt. Die anderen beiden Eluate werden mit bekannten, steigenden Portionen eines Quecksilberstandards (50 und 100 % des zu erwartenden Analysenwertes) versetzt. Zur Überprüfung des Verfahrens wird der zertifizierte Quecksilbergehalt eines Referenzwassers mit

bestimmt. Die zu untersuchenden Proben (z.B. Homogenatproben der Umweltprobenbank) sowie Teilproben der Referenzmaterialien und des zertifizierten Referenzwassers werden auf diese Weise für die Messung an der ICP-MS präpariert.

Ein Beispiel zur Berechnung der Aufstockungskonzentrationen bei der Standardaddition ist in Anhang A ausgeführt.

Die Ermittlung der Hg-Konzentrationen der Leerwerte und der Reagenzienblindwerte erfolgt mit Hilfe einer Kalibriergeraden. Zur Überprüfung des Verfahrens wird der zertifizierte Quecksilbergehalt eines Referenzwassers mit bestimmt.

Die präparierten Proben werden mit Hilfe der ICP-MS vermessen, wobei ^{202}Hg als Hauptisotop bestimmt wird.

6 Methodenvvalidierung

Falls die Bestimmung der Methylquecksilbergehalte mittels Standardaddition erfolgt, sind keine zusätzlichen Standardadditionsversuche zur Methodenvvalidierung erforderlich.

Zur Methodenvvalidierung sollten deshalb geeignete zertifizierte Referenzmaterialien untersucht werden (Auswahl: Matrix und Konzentrationsbereich möglichst ähnlich). Als Qualitätskriterium gilt eine Wiederfindung von $100 \pm 20 \%$.

Bei der Methodenvvalidierung sollten auch die folgenden Verfahrenskenngrößen bestimmt werden:

Selektivität/Spezifität: erfüllt, wenn der Messwert des Reagenzienblindwerts kleiner ist als die unterste validierte Konzentration.

Wiederholbarkeit: die Wiederholbarkeit wird aus den Wiederfindungsdaten der Referenzmaterialien über die relative Standardabweichung (S_{rel}) errechnet. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn gilt $S_{\text{rel}} < 15 \%$ ($n \geq 5$).

Untere Grenze des Messbereichs: die untere Grenze der Methode ist der Kalibrationspunkt, für den ein Signal/Rausch-Verhältnis von 6:1 nicht unterschritten wird.

Nachweisgrenze/Bestimmungsgrenze: Die Nachweisgrenze wird aus Blindwertuntersuchungen ermittelt (DIN 32645: Leerwertmethode, Schnell-schätzung). Die Bestimmungsgrenze ergibt sich durch Multiplikation der Nachweisgrenze mit dem Faktor 3.

7 Dokumentation

Bei den Rohdaten sind mindestens folgende Angaben zu dokumentieren:

- Datum der Bearbeitung;
- Name des Benutzers;
- Geräteeinstellungen;
- Probenvorbehandlung;
- Bezeichnung der Proben (z.B. UPB-Code).

8 Auswertung

Die Auswertung der Messdaten erfolgt über die Software des Massenspektrometers. Die automatische Auswertung ist auf Plausibilität zu prüfen. Bei der Auswertung werden die Messdaten entsprechend der gewählten mathematischen Korrekturen berechnet und ins Verhältnis zum internen Standard gesetzt. Für die Kalibrierung wird die lineare Regression durchgeführt, um Steigung und Ordinatenabschnitt sowie den Korrelationskoeffizienten (r) zu berechnen. Auf Basis der Kalibrationsgeraden werden die Konzentrationen aller Messlösungen (Blindwerte, wässrige Referenzmaterialien, Probenextrakte) berechnet.

Bei allen Berechnungen sind eventuelle Verdünnungsschritte zu berücksichtigen. Alle durchgeführten Berechnungen müssen anhand der elektronisch abgespeicherten Dateien nachzuvollziehen beziehungsweise anhand von Ausdrucken dokumentiert sein.

Bei der Untersuchung von aufgeschlossenen Feststoffproben werden die Ergebnisse auf den Feststoff bezogen (auf die eingesetzte Frischmasse, für Umweltprobenbankproben dann Umrechnung auf die Trockenmasse). Die Quecksilberkonzentration in den Messlösungen

wird im Allgemeinen von der Software des ICP-MS ausgegeben. Die weitere Berechnung der Elementgehalte im Feststoff erfolgt nach folgender Gleichung:

$$\omega_{FG} = V / M * \rho$$

mit:

ω_{FG}	Quecksilber-Massenanteil im Feststoff, angegeben z.B. als ng/g
M	Masse der eingesetzten Probe, angegeben in mg (z.B. 1,00 g)
V	Volumen, auf das aufgefüllt wurde, angegeben in mL (z.B. 30,0 mL)
ρ	Quecksilberkonzentration in der Messlösung, angegeben z.B. in ng/mL.

Falls Frischmasse eingesetzt wurde, kann bei bekanntem Wassergehalt der Probe eine Umrechnung auf den auf Trockenmasse bezogenen Gehalt erfolgen:

$$\omega_{TG} = \omega_{FG} * 100 / (100 - WG)$$

mit:

WG	Wassergehalt der eingesetzten Probe in %.
----	---

Vom Quecksilbergehalt kann auf die Konzentration an Methylquecksilber (als Kation) umgerechnet werden. Hierzu wird mit einem Faktor von 1,0749 multipliziert (Massenverhältnis des Methylquecksilberkations zu Quecksilber: 215;62/200;59).

9 Angabe der Ergebnisse

Die Ergebnisse werden auf die eingesetzte Feststoffmenge bezogen (Frischmasse oder umgerechnet auf die Trockenmasse).

Alle Ergebnisse sind mit drei signifikanten Stellen anzugeben.

BEISPIELE: Methylquecksilberverbindungen als Kation, bestimmt als Hg nach Salzsäureextraktion und Ionenaustauschertrennung: 123 ng/g (entsprechend: 12,3 ng/g, 1,23 ng/g).

Messergebnisse sind mit einer gewissen Messunsicherheit behaftet. Die Messunsicherheit ist im Arbeitsbereich eines Verfahrens um so größer, je niedriger die Konzentration in der Probe ist. Die Messunsicherheit eines Messwerts kann nach verschiedenen Verfahren bestimmt werden, die im „ISO Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)“ (ISO, 1995) bzw. im Leitfaden „Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement“ (EURACHEM/CITAC, 2000) beschrieben sind. Eine praxisnahe Bestimmung erlaubt das so genannte Nordtest-Verfahren (MAGNUSSON ET AL., 2003; Berechnung aus Wiederholungsmessungen sowie Messungen von zertifizierten Referenzmaterialien und Ringversuchsergebnissen).

ANMERKUNG: Bei der Untersuchung von Umweltprobenbank-Proben werden im Allgemeinen sechs Proben eines Homogenats untersucht. Die Standardabweichung des Mittelwerts wird als Maß für die Messunsicherheit des Ergebnisses angesehen. Die Richtigkeit der Ergebnisse wird mit Hilfe von zertifizierten Referenzmaterialien überprüft. Repräsentative Daten sind im Anhang zusammengestellt.

10 Analysenbericht

Folgende Angaben sind im Analysenbericht zu dokumentieren:

- Verweis auf diese Richtlinie,
- Probenidentität,
- Konzentration der bestimmten Elemente, bezogen auf den Feststoffanteil (je nach eingesetztem Material bezogen auf Frisch- oder Trockenmasse),
- falls erforderlich Angaben zur Messunsicherheit,
- Daten zur Probenvorbehandlung und zum Aufschluss,
- eventuelle Abweichungen von dieser Richtlinie.

11 Repräsentative Analyseergebnisse

Repräsentative Analyseergebnisse sind im Anhang B zusammengestellt:

- a) Ergebnisse der Untersuchung von zertifizierten Referenzmaterialien,
- b) Ergebnisse der Untersuchung von Umweltprobenbank-Referenzmaterialien,
- c) Ergebnisse der Untersuchung von repräsentativen Umweltprobenbank-Proben.

12 Literatur

AGILENT (2001): Software ICP-MS ChemStation A01.02. ICP-MS Data Base Interference Information. Agilent Technologies Deutschland GmbH, Waldbronn.

EURACHEM/CITAC (2000): Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Ellison, S. L. R., Rosslein, M., Williams, A. (Editors), 2nd Edition.

ISO (1995): Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM), ISO, Genf.

MAGNUSSON, B.; NÄYKKI, T.; HOVIND, H.; KRYSSELL, M. (2004): Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories, Nordtest report TR 537, edition 2, Espoo, Finland. <http://www.nordicinnovation.net/nordtestfiler/tec537.pdf>

RÜDEL, H., KÖSTERS, J., SCHÖRMANN, J. (2011): Richtlinie zur chemischen Analyse: Bestimmung von Elementgehalten in Umweltproben durch ICP-MS. <http://www.umweltprobenbank.de/de/documents/publications/15168>

SCERBO, R., RISTORI, T., STEFANINI, B., DE RANIERI S., BARGHIGIANI, C. (2005): Mercury assessment and evaluation of its impact on fish in the Cecina river basin (Tuscany, Italy). Environ. Pollut. 135, 179-186.

UMWELTBUNDESAMT (1996): „Analytische Vorschriften für Elemente und Spezies in Umweltproben, Matrixgruppe 1“, Fassung vom Mai 1993, in: Umweltprobenbank des Bundes (UPB) - Verfahrensrichtlinien für Probenahme, Transport, Lagerung und chemische Charakterisierung von Umwelt- und Human-Organproben, Herausgeber: Umweltbundesamt, Berlin. Erich Schmidt Verlag, Berlin.

Anhang A: Beispiel Standardadditionsverfahren

Es soll der Methylquecksilbergehalt der Dreikantmuschel Saar/Güdingen aus dem Jahr 1999 bestimmt werden. Die Datenrecherche im IS UPB (Informationssystem Umweltprobenbank) liefert folgende Vergleichswerte:

Tabelle A1.1: Zeitreihe Dreikantmuschel Saar/Rehlingen.

Jahr	1995	1996	1997	1998
Methylquecksilber [ng/g] Trockengewicht	46,0	24,8	32,7	31,2

Für das Jahr 1999 wird ein ungefährender Wert von 40 ng/g Methylquecksilberkation (215,62 g/mol) angenommen. Das entspricht einem Hg-Gehalt (200,59 g/mol) von 37 ng/g. Der Wassergehalt beträgt 93 % (IS UPB). Umgerechnet in ng/g Frischgewicht erhält man einen Hg-Gehalt von 2,59 ng/g Hg. Für die eingesetzte Probenmenge von 1 g und einem Endvolumen von 30 mL Salzsäure entspricht dies 86 ng/L.

Die Probe wird in 3 Teile (undotierte Probe, erste Dotierung, zweite Dotierung) geteilt und mit der unten angegebenen Stammlösung auf jeweils 5 mL aufgefüllt:

Stammlösung: 2,14 µg/L (in Salzsäure, 15 %)

Zugabe erste Dotierung (100 µL): 43 ng/L, d.h. ca. 50 % des zu erwartenden Wertes;

Zugabe zweite Dotierung (200 µL): 86 ng/L, d.h. ca. 100 % des zu erwartenden Wertes.

Der ²⁰²Hg Gehalt der so erhaltenen Teilproben wird mit Hilfe der ICP-MS bestimmt.

Für die Kalibrierung wird eine Hg-Stammlösung (in Salzsäure, 15 %) mit einer Konzentration von 1 µg/L angesetzt. Es werden durch entsprechende Verdünnungen folgende Konzentrationspunkte zur Ermittlung einer Kalibriergeraden angesetzt: 0, 10, 25, 50 und 75 ng/L Hg.

Mit Hilfe der ermittelten Kalibriergeraden können die Hg-Gehalte der Reagenzienblindwerte, der Leerwerte und des zertifizierten Referenzwassers bestimmt werden.

Anhang B: Repräsentative Analysenergebnisse

a) Ergebnisse der Untersuchung von zertifizierten Referenzmaterialien (Bezug: Trockenmasse).

Referenzmaterial	Zertifizierter Gehalt	Wiederfindung	Kommentar
Serie A (2005)			
NIST 1641d	159 ng/L	89,3 ± 13,3% (n=10)	CRM Wasser
NIST 2977	36,2 ng/g	84,8 ± 9,4% (n=5)	CRM Muscheln
Serie B (2006)			
NIST 1641d	159 ng/L	84,6 ± 5,7% (n=12)	CRM Wasser
NIST 2977	36,2 ng/g	82,8 ± 7,0% (n=6)	CRM Muscheln

b) Ergebnisse der Untersuchungen von Umweltprobenbank-Referenzmaterialien (Bezug: Trockenmasse; (IS UPB – Informationssystem Umweltprobenbank).

UPB-Referenzmaterial	Gehalt (aus IS UPB)	Wiederfindung
4110/0/0086/07102/0	166,5 ng/g	95,4 ± 15,4 % (n=5)
3010/0/1198/10305/0	69,8 ng/g	98,2 ± 7,9% (n=6)

c) Beispiele für Ergebnisse repräsentativer Umweltprobenbank-Proben (Bezug: Trockenmasse).

Probe	UPB-Code	Gehalt (aus IS UPB)
Miesmuscheln, Darßer Ort 2005	4110/0/0005/06103/0	11,7 ± 1,4 ng/g (n=5)
Miesmuscheln, Eckwarderhörne 2005	4110/0/0005/07302/0/	68,3 ± 8,0 ng/g (n=6)
Dreikantmuscheln, Barby 2004	3010/0/1104/10205/0	96,0 ± 11,2 ng/g (n=6)