

Inhaltsverzeichnis

1	Umweltprobenbank des Bundes	2
2	Zielsetzung dieser Richtlinie	2
3	Anwendungsbereich	2
4	Beschreibung der Methodik	2
5	Geräte	2
	5.1 Feststoff-Analysator	2
	5.2 Zubehör	2
	5.3 Sauerstoffversorgung.....	2
	5.4 Gefäße	3
6	Reagenzien	3
	6.1 Quecksilber-Stammlösung.....	3
	6.2 Quecksilber-Kalibrationslösungen	3
	6.3 Trägermaterial.....	3
	6.4 Feststoff-Referenzmaterial.....	3
7	Vorbereitung der Messung	3
	7.1 Allgemeine Hinweise.....	3
	7.2 Kontrolle der Blindwerte.....	3
	7.3 Einwiegen von Proben	3
	7.4 Bestücken des Probenwechslers.....	4
	7.5 Reinigung der Probentiegel	4
	7.6 Messung nach Einbau eines neuen Katalysators.....	4
8	Durchführung der Messung	4
	8.1 Allgemeines.....	4
	8.2 Kalibration	4
	8.3 Kontrolle der Kalibration.....	5
	8.4 Bestimmungsgrenze	6
	8.5 Messung von Blindwerten	6
	8.6 Quecksilber-Bestimmung.....	6
9	Auswertung	7
10	Dokumentation	7
11	Validierung	7
12	Kontrollkarten	8
13	Störungen	8
	13.1 Hohe Blindwerte.....	8
	13.2 Spontanreaktionen	8
14	Angabe der Ergebnisse	8
15	Analysenbericht	8
16	Repräsentative Analysenergebnisse	9
17	Literatur	9
	Anhang: Repräsentative Analysenergebnisse	10

1 Umweltprobenbank des Bundes

Die Umweltprobenbank des Bundes (UPB) ist ein Instrument der Umweltbeobachtung im Bereich des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) unter fachlicher und administrativer Koordinierung des Umweltbundesamtes (UBA). Für die UPB werden ökologisch repräsentative Umweltproben sowie Humanproben gesammelt, auf umweltrelevante Stoffe analysiert und eingelagert.

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 bereit, die bei unvorhersehbaren Fragestellungen für spätere retrospektive Untersuchungen genutzt werden können.

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

2 Zielsetzung dieser Richtlinie

Diese Richtlinie beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung von Quecksilbergehalten in Umweltproben durch direkte Feststoffanalyse. Ein vorheriger Aufschluss ist nicht erforderlich, so dass Probenvorbereitungsschritte, die potentiell zu Kontaminationen führen können, minimiert sind. Für die Messung wird ein spezielles Gerät benötigt (DMA - direct mercury analyzer der Fa. MLS, Leutkirch). Sie ersetzt die Methode der Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (CV-AAS, cold vapor AAS), die in den Verfahrensrichtlinien der Umweltprobenbank des Bundes beschrieben ist (Umweltbundesamt 1996).

3 Anwendungsbereich

Für folgende Probenarten der Umweltprobenbank wird diese Richtlinie routinemäßig eingesetzt: Blasentang, Miesmuschel, Aalmutter (Muskulatur), Silbermöweneiinhalt, Dreikantmuschel, Brassen (Muskulatur), Fichten-/Kiefertriebe, Pappel-/Buchenblätter, Regenwurm, Rehleber, Stadtaubeneiinhalt.

Die in dieser Richtlinie beschriebene Methodik ist prinzipiell auf andere biologische Proben übertragbar. Wenn Proben eingesetzt werden, für die bislang keine Erfahrungen vorliegen, ist eine geeignete Validierung durchzuführen (siehe Abschnitt 11).

Der untere Anwendungsbereich des beschriebenen Verfahrens liegt bei ca. 2-3 ng/g für Feststoffe bzw. 2-3 ng/mL für flüssige Proben.

4 Beschreibung der Methodik

Der Feststoff-Analysator ermöglicht eine interferenzfreie Quecksilberanalytik in festen und flüssigen Proben. Die automatische Probenverbrennung erfolgt bei ca. 1000°C im Sauerstoffstrom. Nach Verbrennung der Probe und katalytischer Umsetzung der Verbrennungsgase wird elementares Quecksilber durch Amalgambildung selektiv aufkonzentriert und danach mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) bestimmt.

5 Geräte

5.1 Feststoff-Analysator

DMA-80 Direct Mercury Analyzer mit integriertem Autosampler, Steuersystem lab-TERMINAL 1024 und Analysenwaage Precisa XT220 A (Komplettsystem von MLS, Leutkirch).

5.2 Zubehör

Katalysator (DMA 8333);

Amalgamator (DMA 8134);

Probentiegel aus Metall (DMA 8142).

5.3 Sauerstoffversorgung

Zum Betrieb des Geräts ist Sauerstoffgas erforderlich (z.B. aus einer Druckflasche).

Da auch durch den Sauerstoff Quecksilber in das System eingeschleppt werden kann, sollte das Gas mindestens "Analysen-Qualität" ($O_2 > 99,95\%$) haben.

Sicherheitshinweis: Die beim Betrieb von Druckgasflaschen erforderlichen Sicherheitsmaßnahmen sind einzuhalten.

5.4 Gefäße

Als Behälter können Glas- oder Kunststoff-Gefäße (FEP, PFA) verwendet werden.

Alle Gefäße, die für die Herstellung und Lagerung von Standardlösungen benutzt werden oder mit der Standardlösung in Kontakt kommen, müssen frei von Quecksilber sein. Dazu sollten die Gefäße mit verdünnter Salpetersäure (10 %; Qualität Supra pur oder gleichwertig) ausgespült werden. Nach dem Reinigen mit Säuren müssen die Gefäße mit Reinstwasser ausgespült und getrocknet werden.

6 Reagenzien

6.1 Quecksilber-Stammlösung

Kommerziell erhältliche Lösung mit 1000 mg/L Hg (als Einzelelementlösung). Die Lösung ist mehrere Jahre haltbar. Die Haltbarkeitsangaben der Hersteller sind zu beachten. Es sind ausschließlich zertifizierte Standardlösungen zu verwenden.

6.2 Quecksilber-Kalibrationslösungen

Aus der Quecksilber-Stammlösung sind geeignete wässrige Kalibrationslösungen jeweils frisch herzustellen (üblicherweise im Bereich von 5 bis 1000 µg/L Hg).

6.3 Trägermaterial

Als Trägermaterial für flüssige Lösungen wird handelsübliches Weizenmehl verwendet (ca. 50 mg Einwaage). Der Hg-Blindwert des eingesetzten Produkts ist jeweils vor Gebrauch zu bestimmen (üblicherweise unter 0,0010 ng Hg absolut).

6.4 Feststoff-Referenzmaterial

Alternativ zur Flüssig-Standardkalibration, die standardmäßig durchgeführt wird, kann die Kalibration auch mit einem Feststoff erfolgen. Hierfür geeignet sind zertifizierte Referenzmaterialien (certified reference material, CRM), beispielweise

Boden- oder Biota-CRMs (z.B. ‚Light sandy soil BCR 142R‘ oder ‚Dogfish liver DOLT-3‘).

7 Vorbereitung der Messung

7.1 Allgemeine Hinweise

Vor dem Einschalten des Hauptgerätes ist die Sauerstoff-Versorgung zu öffnen (Eingangsdruck 500 kPa). Nach Betätigen des Hauptschalter auf der Frontseite werden das Steuergerät „lab-TERMINAL“ und die DMA-80-Software automatisch gestartet. Der Probengeber fährt auf die Ausgangsposition und alle Heizungen werden auf die Starttemperatur aufgeheizt. Das Gerät ist nach ca. 15 bis 20 Minuten betriebsbereit. Die gekoppelte Analysenwaage ist separat einzuschalten.

7.2 Kontrolle der Blindwerte

Zur Reinigung des Systems und zur Kontrolle des Katalysators und der Amalgamanreicherung müssen die Blindwerte des Systems überprüft werden. Dazu muss eine Blindwert-Messung (ohne Probentiegel) ausgeführt werden.

Das Programm auf „100°C - 0 s - 850°C - 180 s - 60 s“ (Trocknungstemperatur - Trocknungszeit - Veraschungstemperatur - Veraschungszeit - Spülzeit) einstellen und anschließend die Start-Taste drücken. Nach Beendigung des Messablaufs wird das Ergebnis in der Software angezeigt.

Das Messergebnis sollte < 0,0010 ng Hg absolut sein. Wenn dieser Wert nicht erreicht wird, ist die Blindwert-Messung solange zu wiederholen, bis der Gehalt von 0,0010 ng Hg absolut unterschritten wird. Ursache eines zu hohen Blindwerts kann ein verbrauchter Katalysator oder Amalgamator sein.

7.3 Einwiegen von Proben

Die Proben werden für die Messung in spezielle Probentiegel eingewogen. Die Probentiegel haben ein Fassungsvermögen von ca. 500 mg Feststoff (je nach Beschaffenheit der Probe auch weniger) bzw. ca. 700 µL. Um eine gute Handhabung der Tiegel zu ermöglichen, sollte aber ein Volumen von 500 µL nicht überschritten werden.

Um eine hohe Genauigkeit zu erreichen ist es auch für flüssige Proben sinnvoll, diese auf der Analysenwaage in die Probentiegel abzuwiegen. Auf diese Weise kann auch die Auswertung direkt über die Geräte-Software erfolgen.

Flüssige Proben können auch auf ein Trägermaterial mit einem niedrigen Blindwert aufgebracht werden (z.B. Mehl).

7.4 Bestücken des Probenwechslers

In dem Probenwechsler befinden sich die Probentiegel auf einem Drehteller mit 40 Positionen. Der Drehteller kann zum Befüllen auch komplett aus dem Analysengerät genommen werden.

Die Tiegel (Probenschiffchen) werden mit einer Pinzette von der Waage auf den Drehteller gelegt. Damit die Tiegel leichter mit einer Pinzette gegriffen werden können, haben diese einen nach oben gebogenen Rand. Die Tiegel werden mit diesem Rand gegen die Tellermitte positioniert.

Nachdem die Proben eingebracht wurden, ist die durchsichtige Abdeckklappe am Gerät zu schließen, damit die Proben nicht durch Staub oder sonstige Einflüsse verunreinigt werden.

7.5 Reinigung der Probentiegel

Nach einer Messung ist die Asche aus den Probentiegeln manuell zu entfernen. Zum Reinigen der Tiegel im DMA-80 wird der Probenwechsler wie zur Messung bestückt und die leeren Tiegel (ohne Probe) mit einem entsprechenden Programm abgearbeitet.

Das Programm wird auf „100°C - 0 s - 850°C -180 s - 60 s“ („Trocknungstemperatur - Trocknungszeit - Veraschungstemperatur - Veraschungszeit - Spülzeit“) eingestellt. Anschließend ist die Start-Taste zu drücken.

Während des Ablaufes werden die Probentiegel automatisch nacheinander einzeln in das System eingeführt und ausgebrannt. Wenn bereits ausgebrannte und staubfrei gelagerte Schiffchen eingesetzt werden, ist kein erneutes Ausbrennen notwendig.

Sicherheitshinweis: Nach Beendigung des Reinigungsprogramms sind die zuletzt ausgeheizten

Probentiegel noch heiß. Diese müssen vor dem Einwiegen von Proben auf Raumtemperatur abkühlen.

7.6 Messung nach Einbau eines neuen Katalysators

Nach dem Einbau eines neuen Katalysators müssen zuerst mehrere Blindwertmessungen durchgeführt werden. Staub und Feuchtigkeit im Katalysator verursachen zu Beginn noch hohe Blindwert-Signale.

Um den Reinigungsprozess zu beschleunigen, können Proben mit einem hohen organischen Anteil oder leicht angesäuerte, wässrige Proben gemessen werden. Auf diese Weise sinken die Blindwerte schneller auf kleinere Werte ab. Das Gerät ist einsatzbereit, wenn der Blindwert unter 0,0010 ng Hg absolut liegt.

8 Durchführung der Messung

8.1 Allgemeines

Bei der Messung von Umweltprobenbank-Proben beträgt das Verhältnis von zu untersuchenden Proben zu Qualitätssicherungsproben immer höchstens 2:1. Eine Auswahl der für die Elementanalytik von Umweltprobenbank-Proben eingesetzten Referenzmaterialien ist in Tabelle 1 aufgeführt.

8.2 Kalibration

Um quantitative Bestimmungen durchzuführen, ist das System mit geeigneten Standardproben (flüssig oder fest) zu kalibrieren. Die Kalibrierung ist jeweils über mehrere Monate stabil.

Die Gültigkeit der Kalibration ist für jede Messung zu belegen (z.B. durch das Messen von zertifizierten Referenzmaterialien). Wenn sich bei den Qualitätssicherungsproben Abweichungen zeigen, wenn Wartungen durchgeführt wurden, der Standort des Geräts verändert wird oder wenn die letzte Kalibrierung länger als drei Monate zurückliegt, ist vor einer neuen Messserie eine Neukalibration durchzuführen.

Im Normalfall ist die Kalibrationsfunktion linear. Der Korrelationskoeffizient r soll größer als 0.995 sein. Falls $r < 0.995$ ist und die Kalibration trotz-

Tabelle 1: Auswahl verfügbarer Referenzmaterialien.

Bezeichnung	Code	Zertifiziert durch	Quecksilbergehalt
Buchenblätter	CRM 100	CRM	260 ± 10 ng/g (Informationswert)
Fichtennadeln	CRM 101	BCR	70 ± 2 ng/g (Informationswert)
Kabeljaumuskulatur	CRM 422	BCR	559 ± 16 ng/g
Pappelblätter	NCS DC 73350	Institute of Geophysical and Geochemical Exploration (Langfang, China)	26 ± 3 ng/g
Muschelgewebe	NIST 2976	NIST	61 ± 3,6 ng/g
Schweineniere	CRM 186	BCR	1970 ± 40 ng/g
Rinderleber	NIST 1577b	NIST	3 ng/g (Informationswert)
Katzenhaileber	DOLT-3	National Research Council Canada	3370 ± 140 ng/g
Kiefernadeln	NIST 1575a	NIST	39,9 ± 0,7 ng/g
Meersalat (Algen)	CRM 279	BCR	51,5 ± 2,9 ng/g
Katzenhaimuskulatur	DORM-2	National Research Council Canada	4640 ± 260 ng/g

dem verwendet werden soll, ist dies explizit zu begründen (z.B. Kalibration im untersten Anwendungsbereich der Methode mit entsprechend höherer Messunsicherheit).

Für die Kalibration werden wässrige Quecksilber-Standards unterschiedlicher Konzentration eingesetzt, die auf ein organisches Trägermaterial (z.B. 50 mg Mehl) pipettiert werden. Üblicherweise werden folgende Konzentrationen verwendet (jeweils frisch angesetzt): 1000 µg/L, 500 µg/L, 250 µg/L, 200 µg/L, 100 µg/L, 50 µg/L, 25 µg/L, 10 µg/L, 5 µg/L. Es werden üblicherweise 200 µL eingesetzt (bei der niedrigsten Konzentration zusätzlich auch 100 µL). Alternativ kann die Kalibration auch mit geeigneten zertifizierten Referenzmaterialien erfolgen (Feststoffe). Der unterschiedliche Quecksilbergehalt für die einzelnen Kalibrierpunkte wird dann durch unterschiedliche Einwaagen bestimmt.

Standardprogramm für Kalibrationen mit Feststoffen (zertifizierten Referenzmaterialien):

Einstellung auf „100°C - 0 s - 850°C - 180 s - 60 s - 12 s - 30 s“ („Trocknungstemperatur - Trocknungszeit - Veraschungstemperatur - Veraschungszeit - Spülzeit - Amalgamheizung - Messung“).

Standardprogramm für flüssige Standards (mit oder ohne organischem Träger):

Einstellung auf „300°C - 300 s - 850°C - 240 s - 60 s - 12 s - 30 s“ („Trocknungstemperatur - Trocknungszeit - Veraschungstemperatur - Veraschungszeit - Spülzeit - Amalgamheizung - Messung“).

8.3 Kontrolle der Kalibration

Beim Start der Steuersoftware wird die zuletzt benutzte Kalibrierung automatisch geöffnet. Wenn eine andere Kalibrierung benutzt werden soll, muss diese zuerst in der DMA-80 Software unter KALIBRIERUNG aktiviert werden.

Für die Kontrolle der Kalibrierung wird eine Referenzprobe mit bekannter Hg-Konzentration vermessen. Die Probenmenge sollte so gewählt werden, dass die Quecksilbermenge ca. 10 - 20 ng Hg absolut ergibt. Geeignet ist z.B. eine Standardlösung mit 0,1 mg/kg Hg (Einwaage von 0,15 g = 150 µL).

Die eingegebene Probe ist in der Software als „Reference“ zu aktivieren. Dadurch wird das Ergebnis der Messung automatisch mit der Kalibrierung verglichen und die Abweichung angezeigt. Dazu ist die Hg-Konzentration des untersuchten Referenzmaterials einzugeben. Es ist darauf zu achten, dass die Konzentration korrekt als mg/kg oder µg/kg eingestellt wird. Nach der Messung wird in der Spalte „Calibration Factor“ die Differenz zwischen Soll- und Istwert als Empfindlichkeits-Faktor angezeigt.

Als Qualitätskriterium gilt eine Wiederfindung von 100 ± 10 %.

8.4 Bestimmungsgrenze

Nach jeder Neukalibration ist auch die Bestimmungsgrenze des Verfahrens neu zu berechnen. Die Berechnung erfolgt nach der Leerwertmethode (Schnellschätzung der Nachweisgrenze nach DIN 32645, 1994; die Bestimmungsgrenze wird als dreifacher Wert der Nachweisgrenze berechnet).

8.5 Messung von Blindwerten

Bei jeder Messung werden auch Blindwerte gemessen (= leere Probentiegel; siehe 7.2). Um einen direkten Vergleich zu den Gehalten der Proben zu haben, sollte für die (theoretische) Einwaage der Blindwerte eine Masse eingegeben werden, die der Einwaage der zu messenden Proben entspricht (ansonsten sind die absoluten Hg-Gehalte zu vergleichen).

Eine Korrektur um Blindwerte wird nicht durchgeführt. Falls der Blindwert zu hoch ist (> 5 – 10 % des Quecksilbergehaltes der niedrigsten Probe), ist das System zu überprüfen (siehe auch 13.1).

8.6 Quecksilber-Bestimmung

Die zu messende Probe (ca. 10-200 mg bzw. 50-500 µL) wird auf der integrierten Analysenwaage in die Probentiegel eingewogen, wobei die Probenmasse durch Knopfdruck automatisch zum Messgerät übermittelt wird. Nach dem Einwiegen aller Proben wird die Bestimmung gestartet. Die Trocknungs-, Veraschungs-, Oxidationszeiten sind dem Probenmaterial anzupassen. Das Gleiche gilt für die Trocknungs- und Veraschungstemperatur, sowie für die Spüldauer nach der Veraschung. Zum Beginn der Messung ist die Start-Taste zu drücken.

Standardprogramm für gefriergetrocknete, biotische Umweltproben (Feststoffe):

Einstellung auf „100°C - 0 s - 850°C - 180 s - 60 s - 12 s - 30 s“ („Trocknungstemperatur - Trocknungszeit - Veraschungstemperatur - Veraschungszeit - Spülzeit - Amalgamheizung - Messung“).

Bei trockenen bzw. gefriergetrockneten Feststoffen kann auf ein Trocknungsprogramm verzichtet werden, da keine Gefahr von Verspritzen durch Siedeverzüge besteht. Die minimale Veraschungszeit beträgt 120 s. Diese Zeit ist notwendig, um den Probentiegel auf eine ausreichend hohe Temperatur zu erhitzen, damit das ganze Quecksilber freigesetzt wird. Für Proben mit einem hohen anorganischen Anteil muss die Veraschungszeit länger gewählt werden. Als Faustregel gilt: die Hälfte des Probengewichtes in mg ergibt die Veraschungszeit in Sekunden. Proben mit einem hohen organischen Anteil reagieren häufig durch spontanes Zünden während der Veraschung im Sauerstoff-Strom. Es empfiehlt sich daher, diese Proben gut am Boden des Tiegels zu verteilen (z.B. fest andrücken, um eine zu starke Spontanreaktion zu verhindern; siehe 13.1).

Standardprogramm für nicht getrocknete biologische Proben:

Einstellung auf „300°C - 60 s - 850°C - 180 s - 60 s - 12 s - 30 s“ („Trocknungstemperatur - Trocknungszeit - Veraschungstemperatur - Veraschungszeit - Spülzeit - Amalgamheizung - Messung“).

Standardprogramm für flüssige Proben:

Einstellung auf „300°C - 300 s - 850°C - 240 s - 60 s - 12 s - 30 s“ („Trocknungstemperatur - Trocknungszeit - Veraschungstemperatur - Veraschungszeit - Spülzeit - Amalgamheizung - Messung“).

Bei flüssigen Proben muss unbedingt eine Trocknungsstufe vor der eigentlichen Veraschung durchgeführt werden. Dies ist notwendig, damit die Probe aufgrund eines zu schnellen Temperaturanstiegs bzw. Siedeverzugs nicht aus dem Probentiegel verspritzt und das System (Quarzrohr) verschmutzt. Die Temperatur für die Trocknung sollte bei Proben mit hohem Wassergehalt auf 300°C eingestellt werden. Bei dieser Temperatur ergibt sich eine schnellstmögliche Trocknung, ohne ein Verspritzen der Probe zu verursachen. Die Länge des Trocknungsprogramms ergibt sich aus der Menge an Flüssigkeit die eingewogen wird. Als Faustregel gilt: „Menge an Flüssigkeit in mg“ ergibt die „Länge der Trocknung in Sekunden“. Enthält eine Probe nur ca. 50 % Feuchtigkeit, so verringert sich auch die Trocknungszeit entsprechend. Wird für Proben auf Wasserbasis eine niedrigere Trocknungstemperatur als 300°C eingestellt, so verlängert sich die Trocknungsdauer. Auch bei flüssigen Proben ist ein nachfolgendes Veraschungsprogramm unbedingt notwendig, um das enthaltene Quecksilber vollständig freizusetzen.

Bei flüssigen Proben sind geeignete Blindlösungen zu untersuchen (z.B. Wasser, mit Säuren, Stabilisator usw.).

9 Auswertung

Die Auswertung der Messdaten erfolgt über die Software des Feststoffanalysators. Die automatische Auswertung ist auf Plausibilität zu prüfen. Für jede Kalibration wird eine lineare Regression durchgeführt, um Steigung und Ordinatenabschnitt sowie den Korrelationskoeffizienten (r) der Kalibrationsgeraden zu berechnen. Auf Basis dieser Kalibrationsgeraden werden die Konzentrationen aller Messlösungen (Blindwerte, Referenzmaterialien, Proben) berechnet.

10 Dokumentation

Folgende Messparameter sind in den Rohdaten zu notieren (bzw. in einer PC-Datei einzutragen):

- Eindeutige Probenbezeichnung (z.B. UPB-Code),
- Methodenparameter (z.B. eingestellte Temperaturen und Analysenzeiten),
- verwendete Kalibration,
- Analysenergebnisse für Quecksilber für Proben und Referenzmaterialien,
- evtl. Beobachtungen oder Kommentare.

Wichtiger Hinweis: Alle Abweichungen von dieser Richtlinie sind in den Rohdaten des entsprechenden Projekts zu notieren.

11 Validierung

Vor dem Einsatz des Geräts für Routinemessungen im Umweltprobenbankprogramm wurde eine umfangreiche Validierung durchgeführt. Dazu wurde eine Reihe von zertifizierten Referenzmaterialien sowie von UPB-Referenzmaterialien untersucht und die Messergebnisse mit den Sollwerten verglichen. Damit konnte die Eignung des Systems für die zu untersuchenden Umweltproben belegt werden.

Bei allen Messungen werden routinemäßig geeignete zertifizierte Referenzmaterialien und (für Messungen im Rahmen der Umweltprobenbank) geeignete UPB-Referenzmaterialien mitgeführt, die zur Überprüfung der Richtigkeit der Messergebnisse und zur eventuell durchzuführenden Bestimmung der Messunsicherheit genutzt werden. Als Qualitätskriterium gilt eine Wiederfindung von 100 ± 15 % (bzw. 100 ± 20 % bei Konzentrationen im Bereich der Bestimmungsgrenze).

Zur Methodenvalidierung für Probenarten, für die noch keine Validierungsdaten vorliegen, sollten die folgenden Verfahrenskenngrößen bestimmt werden:

Selektivität/Spezifität: ist erfüllt, wenn der Messwert des Chemikalienblindwerts 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 $S_{rel} < 10\%$ ($n \geq 5$).

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.

12 Kontrollkarten

Zur Dokumentation der langfristigen Reproduzierbarkeit des Verfahrens werden Kontrollkarten (als Zielwertkarten) geführt. Diese Zielwertkarten werden für die verschiedenen Referenzmaterialien sowie für Blindwerte angelegt.

13 Störungen

13.1 Hohe Blindwerte

Zu hohe Blindwerte können durch Verschmutzungen im Messsystem oder durch einen verbrauchten Katalysator verursacht werden. Gegebenenfalls ist das Messsystem zu reinigen bzw. der Katalysator zu wechseln.

13.2 Spontanreaktionen

Während einer Spontanreaktion wird eine große Gasmenge produziert. Diese kann evtl. nicht komplett von der Verbrennungskammer aufgenommen werden. Die entstehenden Pyrolyseprodukte werden dann mit einer Druckwelle zu schnell durch den Katalysator gedrückt. Dadurch ist die Verweilzeit im Katalysator zu gering, und es kann keine vollständige Umsetzung mehr erfolgen. Die so durchgedrückten Pyrolyseprodukte können dann eine Beschädigung an dem nachfolgenden Goldträger und an der optischen Küvette verursachen. Die unvollständig umgesetzten Pyrolyseprodukte können sich auf dem Goldträger ablagern und beeinflussen das eigentliche Quecksilber-Signal durch zusätzliche, unspezifische Absorption.

14 Angabe der Ergebnisse

Die Ergebnisse werden auf die eingesetzte Feststoffmenge bezogen (auf die Frischmasse bzw. bei gefriergetrockneten Proben auf die Trockenmasse).

Alle Ergebnisse für Quecksilber (Hg) sind mit drei signifikanten Stellen anzugeben.

BEISPIELE: 123 ng/g; 34,5 ng/g; 0,678 µg/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. 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 Teilproben 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.

15 Analysenbericht

Folgende Angaben sind im Analysenbericht zu dokumentieren:

- Verweis auf diese Richtlinie,
- Probenidentität,
- Konzentration an Quecksilber, bezogen auf den Feststoffanteil,
- falls erforderlich Angaben zur Messunsicherheit,
- Daten zur Probenvorbehandlung,
- eventuelle Abweichungen von dieser Richtlinie.

16 Repräsentative Analyse- ergebnisse

Repräsentative Analyseergebnisse sind im Anhang zusammengestellt:

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

17 Literatur

DIN 32645 (1994): Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze - Ermittlung unter Wiederholbedingungen (Begriffe, Verfahren, Auswertung), Beuth Verlag, Berlin.

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.; KRYSELL, 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>

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: Repräsentative Analysenergebnisse

a) Ergebnisse der Untersuchung von zertifizierten Referenzmaterialien

Tabelle 2: Repräsentative Ergebnisse für Referenzmaterialien

Bezeichnung	Code	Wiederfindung \pm Standardabweichung	Anzahl (n)
Buchenblätter	CRM 100	92,3 \pm 0,6 %	8
Fichtennadeln	CRM 101	93,4 \pm 2,4 %	12
Kabeljaumuskulatur	CRM 422	94,5 \pm 2,2 %	22
Pappelblätter	GBE 07604	120 \pm 2 %	6
Muschelgewebe	NIST 2976	102 \pm 5 %	40
Schweineniere	CRM 186	109 \pm 1 %	14
Rinderleber	NIST 1577b	95 \pm 20 %	36
Katzenhaimuskulatur	DORM-2	93,0 \pm 0,6 %	18
Kiefernnadeln	NIST 1575a	107 \pm 3 %	6
Meersalat (Algen)	CRM 279	97,5 \pm 5.0 %	10

b) Ergebnisse der Untersuchungen von Umweltprobenbank-Referenzmaterialien
(IS UPB – Informationssystem Umweltprobenbank)

Tabelle 3: Repräsentative Ergebnisse für Umweltprobenbank-Referenzmaterialien

UPB-Referenzmaterial	UPB-Code	Gehalt gemäß IS UPB	Wiederfindung \pm Standardabweichung (Anzahl)
Brassenmuskulatur, Güdingen 1992	3111/0/0892/02101/0	290 \pm 6 ng/g	103 \pm 3 % (n = 13)
Aalmuttermuskulatur, Meldorfer Bucht 1997	4210/0/0597/07202/0	347 \pm 9 ng/g	103 \pm 2 % (n = 9)
Fichtentriebe, Warndt 1985	0110/0/0385/02201/0	50,1 \pm 1,0 ng/g	87,8 \pm 1,7 % (n = 6)
Blasentang, Eckwarderhörne 1989	4000/0/0089/07302/0	107 \pm 5 ng/g	95,4 \pm 6,8 % (n = 15)
Stadtaubeneininhalt, Saartal 1993	1211/0/0093/02100/0	2,05 \pm 0,65 ng/g#	98 \pm 35 % (n = 16)#
Silbermöweneininhalt, Heuwiese 1993	4311/0/0693/06201/0	950 \pm 39 ng/g	95,2 \pm 0,8 % (n = 6)
Miesmuschel, Königshafen 1992	4110/0/0092/07101/0	212 \pm 9 ng/g	94,7 \pm 5,4 % (n = 37)
Dreikantmuschel, Cumlosen 1998	3010/0/1198/10305/0	191 \pm 8 ng/g	94,0 \pm 5,4 % (n = 37)
Rehleber, Jährling, Dübener Heide 1998	1021/0/0098/11200/0	11,3 \pm 0,3 ng/g	109 \pm 12 % (n = 17)

Werte zeigen höhere Streuung, da im Bereich der Bestimmungsgrenze.

c) Beispiele für Ergebnisse repräsentativer Umweltprobenbank-Proben

Tabelle 4: Repräsentative Ergebnisse für Umweltprobenbank-Proben

Probenbezeichnung	UPB-Code	Gehalt \pm Standardabweichung	Anzahl
Brassenmuskulatur, Saale/Wettin 2006	3111/0/0806/11001/0	1698 \pm 15 ng/g	6
Brassenmuskulatur, Elbe/Blankenese 2005	3111/0/0806/10405/0	489 \pm 2 ng/g	6
Aalmuttermuskulatur, Meldorfer Bucht 2006	4210/0/0506/07202/0	520 \pm 3 ng/g	5
Buchenblätter, Bayerischer Wald 2006	0410/0/0806/05102/0	33,5 \pm 0,3 ng/g	5
Buchenblätter, Scheyern 2006	0410/0/0806/16102/0	40,5 \pm 0,9 ng/g	6
Pappelblätter, Leipzig 2006	0310/0/0806/11111/0	24,3 \pm 0,5 ng/g	6
Fichtentriebe, Warndt 2006	0110/0/0406/02201/0	22,6 \pm 0,5 ng/g	6
Kieferntriebe, Dübener Heide 2006	0210/0/0306/11200/0	21,7 \pm 0,4 ng/g	6
Blasentang, Varnkevitze 2006	4000/0/0006/06901/0	11,6 \pm 0,9 ng/g	6
Regenwurm, Saartal 2006	2211/0/1006/02100/0	277 \pm 2 ng/g	5
Regenwurm, Halle 2006	2211/0/1006/11107/0	2330 \pm 20 ng/g	6
Stadttaubeneinhalt, Leipzig 2006	1211/0/0006/11111/0	< 1,4 ng/g#	6
Silbermöweneinhalt, Trischen 2006	4311/0/0506/07201/0	1500 \pm 10 ng/g	6
Miesmuschel, Darßer Ort 2006	4110/0/0006/06103/0	77,0 \pm 1,4 ng/g	6
Dreikantmuschel, Saar/Güdingen 2005	3010/0/1105/02101/0	47,0 \pm 6,6 ng/g	6
Rehleber, Jährling, Berchtesgaden 2006	1021/0/0506/01000/0	7,21 \pm 0,1 ng/g	6

< Bestimmungsgrenze