

Entwicklung und Anwendung eines neuartigen Analysenverfahrens zur Bestimmung quecksilberorganischer Verbindungen in Sedimenten mit Hilfe eines gekoppelten SFC-AFS-Systems

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Heiko Potgeter
aus Nordhorn

Hamburg 1998

Für
meine liebe Frau
Heidi

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1994 bis Februar 1998 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

Herrn Prof. Dr. A. Knöchel danke ich für die Stellung des Themas und die stetige Unterstützung der Arbeiten.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für zahlreiche anregende Diskussionen und eine sehr angenehme, freundschaftliche Arbeitsatmosphäre. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl. Chem. G. Weseloh, der mir in vielen, oft langen Diskussionen zahlreiche wertvolle Ratschläge gegeben hat.

Herrn K. Becker von der Firma M-Plus (Bremen) danke ich für die Möglichkeit, SFC-MS-Messungen durchführen zu können.

Meinen Eltern, die mein Studium stets mit viel Interesse verfolgten, möchte ich für die finanzielle Unterstützung meines Studiums und den häufigen Aufmunterungen danken.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie. Vor allem meiner Frau Heidi, die mich mit viel Geduld und Verständnis für meine Arbeit bei der Anfertigung der Promotion stets unterstützte und mich in Frust-Phasen wieder aufzubauen wußte. Meinen Kindern Maren und Leon verdanke ich sehr schöne und ablenkende Spielstunden, die vor allem in der Endphase der Arbeit für mich unverzichtbar wurden.

Kurzzusammenfassung

Die verbindungsspezifische Analyse des Quecksilbers (Speziation) hat aufgrund erheblicher Toxizitäts- und Mobilitätsunterschiede der verschiedenen Spezies große Bedeutung.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, auf Basis eines neuartigen gekoppelten Systems aus der Chromatographie mit überkritischen Fluiden (SFC) als Trennmethode und der Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS) als Bestimmungsmethode ein neues Analysenverfahren für die Bestimmung von quecksilberorganischen Verbindungen in Sedimenten zu entwickeln, das auch die Bestimmung besonders labiler Spezies wie der Alkoxyethylquecksilber(II)verbindungen ermöglicht.

Während die abgesättigten Quecksilberdiorganyle mit überkritischen Fluiden problemlos aufgetrennt werden, hängt das Verhalten der Monoorganoquecksilber(II)verbindungen maßgeblich vom jeweiligen Bindungspartner ab. Die besten Resultate wurden mit den Halogeniden erzielt. Die ebenfalls studierten Thiolate und Dithiocarbamate liefern zunächst gleichermaßen gute Trennergebnisse, durch die Schwefelkomponenten werden aber irreversible Vergiftungen der Trennsäulen verursacht, die die Trennleistung verschlechtern.

Für die Kopplung der SFC mit einem AFS-Detektor wurden für die Zersetzung der von der Trennsäule eluierenden Spezies unter Freisetzung des von dem Detektor registrierbaren elementaren Quecksilber verschiedene Interfacevarianten entwickelt, die auf der Pyrolyse bzw. der Photolyse der Verbindungen beruhen. Ein Vergleich der optimierten Varianten zeigte, daß durch die Pyrolyse der quecksilberorganischen Verbindungen nach der Restriktion des überkritischen Fluids mit ca. 40% die besten Ausbeuten erhalten werden. Der entsprechende Aufbau wurde daher für den Routinebetrieb eingesetzt. Das Nachweisvermögen des SFC-AFS-Systems lag für die untersuchten Spezies zwischen 4 und 55 pg Quecksilber absolut.

Für die Anwendung des SFC-AFS-Systems zur Bestimmung von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen in Sedimenten wurde eine Extraktionssequenz entwickelt, die eine schonende Isolierung und Anreicherung aller untersuchten Monoorganoquecksilber(II)spezies erlaubt.

Die Nachweisgrenzen des entwickelten gesamten Analysenverfahrens liegen für die verschiedenen Spezies zwischen 0,1 und 1,4 µg Hg/kg Trockensediment. Sie ermöglichen damit auch die Analyse wenig belasteter Sedimente.

Die Eignung des entwickelten Analysenverfahren wurde prototypisch an Sedimenten aus Elbe, Mulde und Oder demonstriert. Dabei wurde in allen Proben nur Methylquecksilber(II) gefunden.

Abstract

Because different mercury species differ substantially in respect to their toxicological effects and mobility properties, the speciation of mercury is of primary importance.

Object of the work was the development of a new analytical procedure for the determination of organomercurials in sediments based on supercritical fluid chromatography (SFC) as separation method and atomic fluorescence spectrometry (AFS) as determination method, that also enables the determination of labile species like the alkoxyethylmercury(II) compounds.

While Diorganomercurials can be separated by SFC without problems, the behaviour of monoorganomercury(II) compounds depends on their type of combination. Best results were achieved with halides. Thiolates and dithiocarbamates, which were also investigated, produce comparable results at first. But with time the separation becomes worse because of irreversible poisoning of the stationary phase with sulphur compounds.

For interfacing SFC with an AFS-detector different variants for the decomposition of organomercurials using the pyrolysis and photolysis of these compounds to build the detectable elemental mercury were developed. The comparison of the optimized variants shows, that pyrolysis of the organomercurials after restriction of the supercritical fluid, which yields in 40% elemental mercury, produces the best results. Therefore this interface was used for routine work. The detection limits for the investigated compounds ranged between 4 and 55 pg mercury absolute.

A new extraction procedure was developed to apply the new SFC-AFS-system to the determination of organomercurials in sediments. It allows the mild separation and enrichment of organomercurials from the matrix and enables the examination of all monoorganomercury(II) compounds, which were investigated.

The detection limits of the new analytical procedure range between 0,1 and 1,4 µg Hg/kg dry sediment and enable the determination of only slightly polluted sediments.

The applicability of the new analytical procedure was demonstrated to sediments from Elbe, Mulde and Odra. Methylmercury(II) was the only detected organomercurial in all samples.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Quecksilber und seine Verbindungen	3
2.1. Physikalische und chemische Eigenschaften	4
2.1.1. Elementares Quecksilber	4
2.1.2. Anorganisches Quecksilber	6
2.1.3. Organische Quecksilberverbindungen	8
2.2. Technische Anwendung von Quecksilberverbindungen	9
2.3. Humantoxikologie	12
2.3.1. Elementares Quecksilber	12
2.3.2. Anorganische Quecksilberverbindungen	13
2.3.3. Organische Quecksilberverbindungen	13
2.4. Quecksilber in der Umwelt	16
2.4.1. Chemische und biochemische Umwandlungen der Quecksilberspezies in der Natur	16
2.4.1.1. Methylierung	17
2.4.1.2. Demethylierung	19
2.4.2. Bioakkumulation	20
2.4.3. Globaler Quecksilberkreislauf	21
2.4.4. Quecksilberspezies und -konzentrationen in verschiedenen Kompartimenten der Umwelt	25
2.5. Die Analytik der Quecksilberverbindungen	27
2.5.1. Methoden zur Elementanalytik	27
2.5.2. Methoden zur Bestimmung anorganischer Quecksilberspezies	30
2.5.3. Methoden zur Bestimmung organischer Quecksilberspezies	31
2.5.3.1. Abtrennung und Anreicherung von quecksilberorganischen Verbindungen aus Umweltproben	32
2.5.3.1.1. Klassische Extraktionsverfahren	32
2.5.3.1.2. Extraktion mit überkritischen Fluiden (SFE)	36
2.5.3.2. Trennung und Detektion quecksilberorganischer Verbindungen	41

2.5.3.2.1. Bestimmung nach gaschromatographischer Trennung	41
2.5.3.2.2. Bestimmung nach flüssigchromatographischer Trennung	43
2.5.3.2.3. Andere Trennmethoden	45
2.6. Statistische Methoden zur Beurteilung analytischer Ergebnisse	48
2.6.1. Mittelwerte und Fehlerangaben	48
2.6.2. Statistische Prüfmethoden	50
3. Entwicklung und Anwendung eines Analysenverfahrens zur Bestimmung quecksilberorganischer Verbindungen in Sedimenten	55
3.1. Entwicklung eines gekoppelten SFC-AFS-Systems zur Bestimmung quecksilberorganischer Verbindungen	56
3.1.1. Das chromatographische System	56
3.1.1.1. Aufbau der verwendeten SFC-Anlage	57
3.1.1.2. Entwicklung eines neuen Systems zur Herstellung binärer Fluide in der Kapillar-SFC	58
3.1.1.2.1. Mischung von Modifier und Kohlendioxid in einem T-Stück	59
3.1.1.2.2. Mischung von Modifier und Kohlendioxid in einer Spritzkolbenpumpe	63
3.1.2. Untersuchungen zum AFS-Detektor	65
3.1.2.1. Kalibrierung mit gasförmigen Quecksilberstandards	65
3.1.2.2. Untersuchung der Abhängigkeit des Quenchings in der AFS-Meßzelle vom Kohlendioxidgehalt des Trägergasstroms	67
3.1.2.3. Quenching bei Zusatz von Modifiern zum überkritischen Kohlendioxid	72
3.1.3. Erzeugung des elementaren Quecksilbers im SFC-AFS-System	73
3.1.3.1. Pyrolytische Zersetzung quecksilberorganischer Verbindungen im Interface der SFC-AFS-Kopplung	73
3.1.3.1.1. Pyrolyse im überkritischen Zustand	74
3.1.3.1.2. Pyrolyse nach der Restriktion	75
3.1.3.1.2.1. Variation der Argonflußrate	76
3.1.3.1.2.2. Variation der Pyrolysetemperatur	79
3.1.3.1.2.3. Variation des Abstands zwischen Restriktorheizung und Pyrolyseofen	80
3.1.3.2. Photolytische Zersetzung quecksilberorganischer Verbindungen im Interface der SFC-AFS-Kopplung	82

3.1.3.2.1. Entwicklung eines UV-Reaktors für SFC _____	82
3.1.3.2.2. Optimierung des Photolyse-Interfaces für die SFC-AFS-Kopplung ____	84
3.1.3.3. Fazit _____	89
3.1.4. Maximierung der Probenaufgabemenge _____	89
3.1.5. Ausbeute im entwickelten SFC-AFS-System _____	93
3.1.6. Nachweis- und Erfassungsvermögen des gekoppelten SFC-AFS-Systems _____	95
3.2. Das chromatographische Verhalten quecksilberorganischer Verbindungen in der SFC _____	98
3.2.1. Quecksilberdiorganyle _____	98
3.2.2. Quecksilber(II)monoorganyle _____	100
3.2.2.1. Chromatographie als Monoorganoquecksilber(II)halogenide _____	101
3.2.2.2. Chromatographie als Monoorganoquecksilber(II)thiolate _____	102
3.2.2.2.1. Umsetzung der Monoorganoquecksilber(II)verbindungen mit den Thiolen vor der Chromatographie _____	102
3.2.2.2.2. „Ionenpaarchromatographie“ mit Thiolen in der SFC _____	105
3.2.2.3. Chromatographie als Dithiocarbamatkomplexe _____	107
3.2.2.4. Chromatographie nach Derivatisierung zu Quecksilberdiorganylen _____	108
3.2.2.5. Probleme bei der Chromatographie von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen _____	111
3.2.2.5.1. Konditionierung der SFC-Säule mit Metallsalzen _____	113
3.2.2.5.1.1. Konditionierung mit Quecksilber(II)chlorid _____	114
3.2.2.5.1.2. Konditionierung mit Kupfer(II)chlorid _____	116
3.2.2.5.1.3. Konditionierung mit Cadmium(II)chlorid _____	116
3.2.2.5.2. Konditionierung der Trennsäule durch den Einsatz von Methanol als Modifier im überkritischen Fluid _____	118
3.2.2.5.3. Silanisierung der Trennsäule mit BSA _____	121
3.2.2.5.4. Erhöhung der Schichtdicke der stationären Phase _____	122
3.2.2.6. Fazit der Untersuchungen zur Chromatographie von Monoorganoquecksilber(II)-verbindungen _____	123
3.3. Abtrennung und Anreicherung von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen aus Sedimenten _____	124
3.3.1. Überführung von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen aus wässrigen Thiosulfatkomplexen in Methylenchlorid _____	127

3.3.2. Überführung von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen aus einem organischen Lösungsmittel in die wäßrige Phase	129
3.3.3. Überprüfung der vollständigen Extraktionssequenz	131
3.3.4. Anwendung auf dotierte Sedimente	133
3.3.5. Reproduzierbarkeit der ermittelten Gehalte	135
3.3.6. Nachweis- und Erfassungsgrenzen des Gesamtanalysenverfahrens	136
3.4. Bestimmung quecksilberorganischer Verbindungen in ausgewählten Sedimenten	138
3.4.1. Untersuchung von Sedimenten aus Mulde und Fuhne	138
3.4.2. Untersuchung von Odersedimenten	141
4. Diskussion der Ergebnisse	144
4.1. Einsatzbreite von SFC und AFS im Rahmen der gestellten Aufgabe	145
4.1.1. Auswahl der chromatographischen Trennmethode	146
4.1.2. Apparative Voraussetzung zum Einsatz binärer mobiler Phasen in der Kapillar-SFC	147
4.1.3. Auswahl der Bestimmungsmethode	150
4.1.4. Vergleich des entwickelten SFC-AFS-Systems mit anderen Analysemethoden	151
4.2. Isolierung und Anreicherung von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen aus Sedimenten	153
4.3. Chromatographie quecksilberorganischer Verbindungen mit überkritischen Fluiden	157
4.3.1. Quecksilberdiorganyle	157
4.3.2. Monoorganoquecksilber(II)verbindungen	158
4.4. Das Interface	162
4.4.1. Pyrolyse der quecksilberorganischen Verbindungen	163
4.4.2. Photolyse der quecksilberorganischen Verbindungen	165
4.5. Der AFS-Detektor	167
4.6. Eignung des entwickelten Analysenverfahrens	169
4.6.1. Prototypische Anwendung	169
4.6.2. Einordnung des entwickelten Gesamtanalysenverfahrens	170

5. Praktischer Teil	173
5.1. Verwendete Geräte	173
5.2. Verwendete Chemikalien mit Sicherheitshinweisen	174
5.3. Reinigung und Konditionierung verwendeter Gefäße	182
5.4. Arbeitsvorschriften	182
5.4.1. Herstellung von Kohlendioxid/Modifer-Gemischen	182
5.4.2. Synthese einer Bromchloridlösung	183
5.4.3. Synthese von Natriumtetraethylborat	184
5.4.4. Synthese von Monoorganoquecksilber(II)thiolaten	184
5.4.5. Komplexierung von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen mit Dithiocarbamaten	185
5.4.6. Ethylierung von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen mit Natriumtetra- ethylborat	185
5.4.7. Alkylierung von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen mit Grignard- Verbindungen und Lithiumorganylen	185
5.4.8. Analysenverfahren zur Bestimmung quecksilberorganischer Verbindungen in Sedimenten	186
5.4.8.1. Probennahme und -lagerung	186
5.4.8.2. Extraktion von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen aus Sedimenten	186
5.4.8.3. Messung mit dem SFC-AFS-System	187
6. Zusammenfassung	189
7. Literatur	194

1. Einleitung und Problemstellung

Die von Quecksilberverbindungen ausgehenden Gefahren für Mensch und Umwelt sind heute einer breiten Öffentlichkeit bekannt. Dies führt dazu, daß ihre industrielle Nutzung seit den 70er Jahren stark rückläufig ist und verstärkt quecksilberfreie Produktionsprozesse entwickelt und Ersatzstoffe verwendet werden. In vielen Industriestaaten ist zudem der Einsatz der besonders gefährlichen quecksilberorganischen Verbindungen gesetzlich stark eingeschränkt oder verboten. In Deutschland ist ihre Verwendung als Fungizid und Saatbeizmittel seit 1988 verboten, im medizinischen Bereich werden sie eingeschränkt nach wie vor eingesetzt.

Die verschiedenen Quecksilberspezies weisen stark unterschiedliche Giftigkeiten auf. Während elementares Quecksilber oral aufgenommen praktisch ungiftig ist und im Mittelalter sogar als Abführmittel verwendet wurde, zeigen die quecksilberorganischen Verbindungen die höchste Humantoxizität. Besonders problematisch ist die Fähigkeit dieser Verbindungen, die Blut-Hirn- sowie die Plazentaschranke zu passieren.

Quecksilber wird durch verschiedene natürliche Prozesse in großen Mengen in die Natur eingetragen. Aufgrund der hohen Mobilität der Quecksilberverbindungen verteilen sich diese Emissionen ubiquitär und führen selten zu bedenklichen Konzentrationen. Im Gegensatz dazu erzeugen anthropogene Emissionen insbesondere in Flußsystemen lokal z.T. erheblich erhöhte Quecksilberkonzentrationen, die zu massiven Störungen des Ökosystems führen können.

Die in die Natur eingetragenen Quecksilberverbindungen unterliegen verschiedenen abiotischen und biotischen Umwandlungsprozessen. Von besonderer Bedeutung ist die Bildung des für den Menschen äußerst giftigen Methylquecksilber(II), das sich in der Nahrungskette aquatischer Systeme stark anreichert. In Fischen werden in belasteten Regionen bedenkliche Konzentrationen erreicht. Durch ihren Verzehr sind in der Vergangenheit bereits des öfteren Vergiftungen aufgetreten. Andere quecksilberorganische Verbindungen werden in der Natur nicht gebildet. Mit ihrem Auftreten ist aber im Bereich anthropogener Emissionen zu rechnen.

Sedimente stellen in aquatischen Systemen effektive Senken auch für Quecksilberverbindungen dar, so daß ihre Untersuchung von großem Interesse ist. Eine Differenzierung zwischen den verschiedenen Quecksilberspezies ist aufgrund der starken Toxizitätsunterschiede für die Beurteilung des Gefährdungspotentials von erheblicher Bedeutung. Wegen ihrer hohen Human-toxizität und Anreicherung in der aquatischen Nahrungskette ist insbesondere die Bestimmung der quecksilberorganischen Verbindungen wichtig.

Hierzu müssen sie im Rahmen der Probenvorbereitung zerstörungsfrei von der Matrix isoliert werden. Die meisten entwickelten Verfahren beschränken sich auf das Methylquecksilber(II)

und sind für andere Spezies nicht geeignet. Bisher sind nur wenige Probenvorbereitungen bekannt, die auch eine Isolierung anderer organischer Quecksilberspezies erlauben.

Zur Trennung und Detektion der quecksilberorganischen Verbindungen wurden verschiedene Analyseverfahren entwickelt, wobei vor allem gaschromatographische (GC) und flüssigchromatographische (HPLC) Trenntechniken in Kombination mit geeigneten Detektoren zum Einsatz kommen. Die GC zeichnet sich neben einer hohen Trennleistung durch die problemlose Kopplung mit den besonders vorteilhaften elementspezifischen Detektoren wie der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) und der Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS) aus. Bei der Chromatographie treten aber Probleme durch die Wechselwirkung der Quecksilberorganyle mit aktiven Stellen des Säulenmaterials sowie die Thermolabilität der Analyten auf. Insbesondere wenn neben den relativ stabilen Alkylquecksilber(II) andere Spezies mitbestimmt werden sollen, kommen daher bevorzugt HPLC-Systeme zum Einsatz, mit denen auch temperaturempfindliche Verbindungen wie die Alkoxyethylquecksilberverbindungen analysiert werden können. Die Nachteile dieser Verfahren liegen jedoch neben einer wesentlich schlechteren Trennleistung in der aufwendigeren und damit störanfälligeren Kopplung mit elementspezifischen Detektoren.

Zur Trennung der quecksilberorganischen Verbindungen weitgehend unbeachtet blieb bisher die Chromatographie mit überkritischen Fluiden (SFC), die in ihren Eigenschaften zwischen denen der GC und HPLC steht. Die SFC läßt sich ähnlich einfach wie die GC mit elementspezifischen Detektoren koppeln und ist wesentlich temperaturschonender. Es ist somit zu erwarten, daß auch labile quecksilberorganische Verbindungen wie die Alkoxyethylquecksilber(II)verbindungen ohne Probleme getrennt werden können.

Es sollte daher die Eignung der SFC für die schonende Trennung von quecksilberorganischen Verbindungen untersucht werden. Zur elementspezifischen Detektion war die SFC mit dem besonders nachweisstarken AFS-Detektor zu koppeln. Um die neue Analyseverfahren für die Bestimmung von quecksilberorganischen Verbindungen in Sedimenten einsetzen zu können, war zudem eine Probenvorbereitung zu entwickeln, die eine zersetzungsfreie Isolierung der untersuchten Spezies von der Matrix erlaubt. Die Eignung des neuentwickelten Analyseverfahrens sollte an Sedimenten aus Mulde, Elbe und Oder demonstriert werden.

2. Quecksilber und seine Verbindungen

Die Verwendung von Quecksilber und seinen Verbindungen hat in der Menschheitsgeschichte eine lange Tradition. So war z.B. Quecksilbersulfid schon den alten Chinesen bekannt und fand als Medizin zur Lebensverlängerung [1] und in roter Tinte [2] Anwendung. Ebenso nutzten andere frühe Hochkulturen wie die Hindus und Ägypter das Quecksilber und seine Verbindungen. Im Mittelalter war es für die Alchemisten bei ihren Versuchen, Gold aus anderen Metallen herzustellen, von großem Interesse. Im Rahmen dieser Bemühungen wurden erstmals Synthesen von Verbindungen beschrieben, die in der Natur nicht vorkommen [3]. Ferner wurden Quecksilberverbindungen im medizinischen Bereich eingesetzt, so z.B. als Abführmittel [4] und zur Behandlung der Syphilis [5].

Die bereits im 16. Jahrhundert angewendete Technik der Edelmetallgewinnung durch Amalgambildung hat auch heute noch Bedeutung und verursacht in einigen Regionen der Welt gravierende Umweltprobleme.

Quecksilber gehört mit einem Anteil von $4 \cdot 10^{-5}$ Gew.% [6] zu den selteneren Elementen. Reiche Erzlagerstätten sind sehr selten, da der geogen emittierte Anteil aufgrund der hohen Mobilität ubiquitär verteilt ist. Quecksilber ist ein teures Metall. Es sind zwar mehr als 20 Mineralien bekannt [7], in den bedeutenden Erzlagerstätten liegt das Quecksilber aber hauptsächlich in Form des Sulfids (Zinnober) und als Levingstonit $\text{Hg}[\text{Sb}_4\text{S}_7]$, in selteneren Fällen auch elementar in Form von in Gesteinen eingeschlossenen Tröpfchen vor. Wichtige europäische Erzlagerstätten finden sich in Almadén (Spanien, Quecksilbergehalt des Erzes ca. 3,5%), Idra (Slovenien, ca. 0,5%) und Monte Amiata (Italien, ca. 0,8%). In Deutschland sind in der Rheinpfalz geringe Vorkommen vorhanden. Hier liegt der Quecksilbergehalt aber nur bei ca. 0,1%, so daß der Abbau unrentabel ist und nur in der Zeit von 1936-1942 betrieben wurde.

Das chemische Symbol für Quecksilber „Hg“ leitet sich von seinem lateinischen Namen „Hydrargyrum“ (Wassersilber) ab [8] und beschreibt die einmalige Eigenschaft, als Metall bei Raumtemperatur flüssig zu sein. Auf die gleiche Bedeutung ist der deutsche Name „Quecksilber“ zurückzuführen (quick = beweglich). Die englischen und französischen Namen „mercury“ und „mercure“ gehen auf die Zeit der Alchemisten zurück, die Metalle mit Planeten und der Mythologie verknüpften und Quecksilber dem „beweglichen“ Handelsgott Merkur zuordneten.

2.1. Physikalische und chemische Eigenschaften

Quecksilber hat die Ordnungszahl 80 und setzt sich aus den Isotopen Hg-196 (0,2%), Hg-198 (10,1%), Hg-199 (17,0%), Hg-200 (23,1%), Hg-201 (13,2%), Hg-202 (29,6%) und Hg-204 (6,8%) zusammen, so daß ein mittleres Atomgewicht von 200,59 resultiert [8]. Quecksilber zeichnet sich durch zahlreiche ungewöhnliche Eigenschaften aus, die im folgenden näher vorgestellt werden.

2.1.1. Elementares Quecksilber

Elementares Quecksilber hat einen Schmelzpunkt von $-38,84^{\circ}\text{C}$ und siedet bei $356,95^{\circ}\text{C}$ unter Bildung eines einatomigen Gases [8]. Es ist das einzige bei Raumtemperatur flüssige Metall, woraus sich zahlreiche Anwendungsfelder erschließen. Die Tatsache, daß Quecksilber bei Raumtemperatur flüssig ist, ist eine Folge seiner Elektronenkonfiguration mit vollständig aufgefüllten Außenschalen ($5d^{10} 6s^2$). Die beiden $6s^2$ -Elektronen sind aufgrund der Lanthanoidenkontraktion wesentlich fester gebunden als bei den leichteren Homologen („Effekt des inerten Elektronenpaares“) und stehen damit für Wechselwirkungen im Sinn der Metallbindung weniger effektiv zur Verfügung [8]. Eine weitere Folge ist das hohe Normalpotential von $E_0=0,85\text{V}$ [9], so daß Quecksilber zu den edlen Metallen zu rechnen ist. Die Dichte von Quecksilber ist mit $13,55\text{g/cm}^3$ ebenso wie die Oberflächenspannung mit $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ N/cm}$ außergewöhnlich hoch [6]. Für ein Metall besitzt Quecksilber mit $1,063 \cdot 10^{-4} \text{ m}/\Omega\text{mm}^2$ eine geringe elektrische Leitfähigkeit. Dies wurde für die Definition des elektrischen Widerstands ausgenutzt, indem der Widerstand einer Quecksilbersäule von 106,3 cm Länge und 1 mm^2 Querschnitt bei 0°C einem Widerstand von 1Ω gleichgesetzt wurde [11].

Wie dem in Abbildung 1 dargestellten Verlauf der Temperaturabhängigkeit des Quecksilberdampfdrucks zu entnehmen ist, liegen bei Raumtemperatur (20°C) bereits $13,6 \text{ mg/m}^3$ Quecksilber (entspricht $0,17 \text{ Pa}$) in der Raumluft vor [10]. Ein Vergleich mit dem MAK-Wert von $0,1 \text{ mg/m}^3$ [11] verdeutlicht die große toxikologische Relevanz des hohen Dampfdrucks.

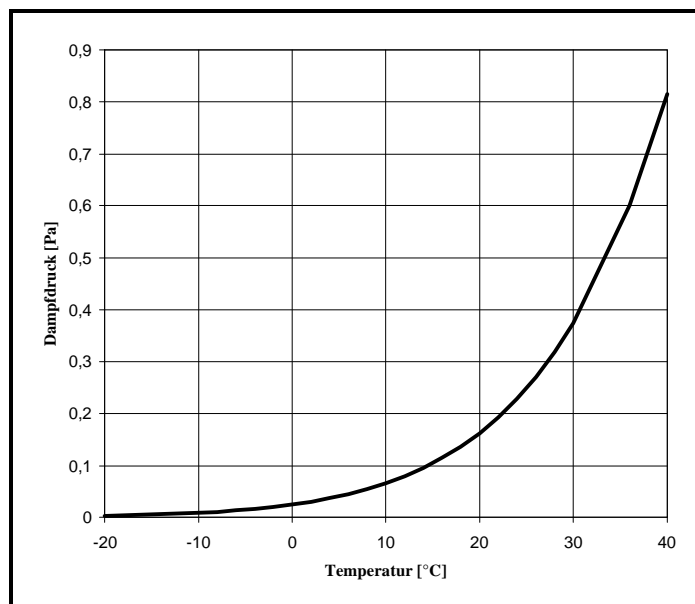


Abbildung 1: Quecksilberdampfdruck in Abhängigkeit vom der Temperatur (Werte nach [10]).

Quecksilber löst sich nur wenig in Wasser (56 µg/l bei 25°C [12]). Aus toxikologischer Sicht sowie hinsichtlich Quecksilberverlusten in Produktionsprozessen sind diese Konzentrationen aber bereits sehr bedeutend [13].

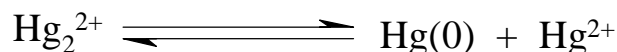
Während Salz- und Schwefelsäure Quecksilber praktisch nicht angreifen, löst es sich in Salpetersäure und Königswasser langsam auf. Gegenüber Luftsauerstoff ist Quecksilber bei Raumtemperatur stabil, oberhalb von 300°C überzieht es sich mit einer Oxidhaut aus HgO, die bei Temperaturen über 400°C wieder in die Elemente zerfällt. Dieses Verhalten war für die ersten Untersuchungen von Lavoisier zum Sauerstoff von großer Bedeutung: Lavoisier erhitzte Quecksilber in einer mit Luft gefüllten Retorte auf Temperaturen nahe dem Siedepunkt. Dabei wurde der Sauerstoff als Quecksilber(II)oxid gebunden und die verbleibende „Luft“, deren Volumen abgenommen hatte, unterhielt die Verbrennung und Atmung nicht. Anschließend wurde das Quecksilberoxid thermisch wieder gespalten und reiner Sauerstoff, der die Atmung unterhielt und lebhafte Verbrennungserscheinungen hervorrief, wurde gewonnen („Lebensluft“) [8].

Eine bemerkenswerte Eigenschaft des Quecksilbers ist sein Vermögen, andere Metalle unter Bildung von flüssigen oder festen Legierungen aufzulösen. Diese Legierungen, die sich mit den meisten Metallen bilden, werden als Amalgame (von arab. al-malgam = erweichende Salbe) bezeichnet. Keine Amalgame bilden Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Wolfram u. Molybdän, weshalb man das Handelsquecksilber auch in eisernen Flaschen aufbewahrt [11].

2.1.2. Anorganisches Quecksilber

In seinen Verbindungen tritt Quecksilber gemäß seiner Stellung im Periodensystem in den Oxidationsstufen +I und +II auf. Dabei liegt in Quecksilber(I)-verbindungen aufgrund der instabilen Elektronenkonfiguration des Hg^+ -Ions das dimere Hg_2^{2+} vor, in dem eine kovalente Hg-Hg-Bindung vorhanden ist.

Quecksilber(I)- und Quecksilber(II)-verbindungen können über das Gleichgewicht



ineinander überführt werden. Somit lassen sich Quecksilber(I)-verbindungen herstellen, indem die entsprechenden Quecksilber(II)-verbindungen mit elementarem Quecksilber versetzt werden. Die Lage des Gleichgewichts hängt davon ab, welche der beiden Oxidationsstufen die schwerlöslichere Verbindung bzw. den stabileren Komplex bildet. Da dies in der Regel für die Quecksilber(II)-verbindungen der Fall ist, sind Quecksilber(I)-verbindungen auf wenige Ausnahmen wie die Halogenide und das Nitrat beschränkt [8].

In Umkehrung ihrer Bildung zerfallen Quecksilber(I)-verbindungen in einer Disproportionierungsreaktion. Aufgrund der Flüchtigkeit des elementaren Quecksilbers wird das Gleichgewicht leicht auf die Seite des Quecksilber(II) verschoben, so daß in der Natur Quecksilber(I)-verbindungen praktisch keine Bedeutung besitzen. Eine Ausnahme bildet das Hg_2Cl_2 (Kalomel), das als natürlich vorkommendes Mineral (Quecksilberhornerz, Hornquecksilber) Bedeutung hat.

Wesentlich wichtiger ist die Oxidationsstufe +II. Die Stabilität der verschiedenen Verbindungen läßt sich sehr gut mit dem HSAB-Konzept (Hard and Soft Acids and Bases) beschreiben [14, 15, 16]. Nach diesem Konzept, das Reaktionen als Umsetzungen zwischen einem Elektronenpaardonor (Base) und einem Elektronenpaarakzeptor (Säure) auffaßt, bilden sich besonders stabile Verbindungen, wenn die Säure und die Base gleichen Charakter aufweisen, also beide „hart“ oder „weich“ sind.

Wie das HSAB-Konzept erwarten läßt, bildet das „weiche“ Hg^{2+} insbesondere mit „weichen“ Basen stabile Verbindungen (vgl. Tabelle 1). So zeigen die Quecksilberverbindungen eine ausgesprochene Thiophilie. Quecksilber(II)sulfid zählt mit einem Löslichkeitsprodukt von $1,6 \cdot 10^{-54}$ zu den schwerlöslichsten Verbindungen überhaupt [8]. Auf die starke Wechselwirkung des Quecksilbers mit schwefelhaltigen Liganden ist auch der alte Name für die Thiole „Mercaptane“ (Quecksilberfänger) zurückzuführen [17].

Tabelle 1: Stabilitätskonstanten ausgewählter Komplexe von Hg^{2+} und CH_3Hg^+ .

Ligand	log K_L für Hg^{2+}	log K_L für CH_3Hg^+
Cl^-	5,3 [19]	5,3 [18]
Br^-	6,6 [19]	6,6 [19]
I^-	8,6 [19]	8,6 [19]
S^{2-}	53,8 [8]	21,2 [19]
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	29,9 [20]	11,0 [19]
Cystein	20,5 [21]	15,7 [19]
OH^-	10,9 [19]	9,4 [19]
NH_3	8,7 [19]	8,4 [19]

Quecksilberverbindungen haben nur bei den besonders elektronegativen und „harten“ Basen wie Fluorid und Nitrat reinen Salzcharakter. In allen anderen Fällen besitzen die Bindungen des Quecksilbers einen ungewöhnlich hohen kovalenten Anteil, was sich z.B. in der geringen Leitfähigkeit der wäßrigen Lösungen sowie guter Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln dokumentiert. Dies ist in Tabelle 2 am Beispiel des Quecksilber(II)chlorids dargestellt.

Tabelle 2: Löslichkeit von Quecksilber(II)chlorid in verschiedenen Lösungsmitteln [22].

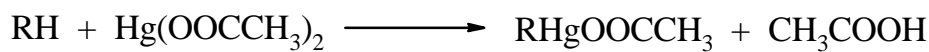
Lösungsmittel	Löslichkeit [Gewichts-%]
Wasser	6 (20°C)
Methanol	35 (20°C)
Ethanol	33,6 (25°C)
Essigester	23,7 (25°C)
Diethylether	6,05 (18°C)
Chloroform	0,1 (20°C)

Da Quecksilber(II)verbindungen mit zahlreichen, insbesondere auch biologisch relevanten Anionen stabile Komplexe bilden, kann die Wasserlöslichkeit wesentlich erhöht werden. So bildet Hg^{2+} mit Halogenen stabile Komplexe der Zusammensetzung HgX_3^- und HgX_4^{2-} . Dies bewirkt, daß z.B. die Löslichkeit von Quecksilber(II)sulfid in einer 1 M Chloridlösung um den Faktor 10^7 ansteigt [23]. Im Umweltbereich sind zudem die in aquatischen Systemen allgegenwärtigen Huminstoffe als Komplexbildner für Quecksilberverbindungen von großer Bedeutung. Im Vergleich mit anderen Schwermetallen bildet Quecksilber mit ihnen ungewöhnlich stabile Komplexe [24] und das Quecksilber wird praktisch irreversibel gebunden [25, 26]. Als Ursache

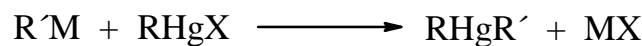
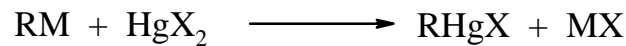
für dieses Verhalten wird angenommen, daß das Quecksilber in den Huminstoffen an schwefelhaltige funktionelle Gruppen koordiniert wird.

2.1.3. Organische Quecksilberverbindungen

Quecksilberorganische Verbindungen sind fast ausschließlich in der Oxidationsstufe +II bekannt, wobei zwischen den Monoorganyle RHgX und den Diorganyle R_2Hg unterschieden wird. Organische Verbindungen des Quecksilbers in der Oxidationsstufe +I (R-Hg-Hg-R) wurden zwar postuliert, aber nicht eindeutig nachgewiesen [27]. Synthetisiert werden können quecksilberorganische Verbindungen z.B. durch die Mercurierung



oder durch Transmetallierungsreaktionen.



Sowohl die Mono- als auch die Diorganyle des Quecksilbers sind linear gebaut, was nach der Hybridisierungstheorie mit einer sp - oder dz^2s -Hybridisierung erklärt werden kann.

Aufgrund ähnlicher Elektronegativitäten hat die Quecksilber-Kohlenstoff-Bindung kovalenten Charakter. Dabei sind die Bindungsenergien in Abhängigkeit von den Substituenten mit 50 - 200 kJ/mol relativ klein, so daß sie leicht durch Zuführung von Energie homolytisch unter Bildung von Radikalen gespalten werden [28]. So können sie z.B. bei Temperaturen zwischen 40 und 300°C thermisch zersetzt werden [6]. Ebenso wird die Bindung photolytisch gespalten, so daß die quecksilberorganischen Verbindungen stets unter Lichtausschluß zu halten sind. In der Atmosphäre beträgt ihre Lebensdauer daher auch nur wenige Stunden bis Tage. Die einfache homolytische Spaltung der Quecksilber-Kohlenstoff-Bindung wird in der Synthesechemie häufig für die Bildung von Radikalen ausgenutzt. Aus dem gleichen Grund sind Quecksilberorganyle als Transmetallierungsreagenzien gut geeignet.

Trotz der geringen Bindungsenergie sind quecksilberorganische Verbindungen gegenüber Luftsauerstoff und Wasser weitgehend beständig [29]. Zwar sind sie thermodynamisch instabil, werden kinetisch aber stabilisiert. Dieses für metallorganische Verbindungen ungewöhnliche Verhalten begründete die große Bedeutung, die quecksilberorganische Verbindungen in der Frühzeit der Organometallchemie hatten.

Während die Quecksilberdiorganyle koordinativ abgesättigt sind, benötigen die Monoorganyle einen Bindungspartner. Die Stabilität der mit den verschiedenen Liganden gebildeten Komple-

xe läßt sich analog zu den anorganischen Verbindungen sehr gut mit dem HSAB-Konzept beschreiben. Die Monoorganoquecksilberverbindungen sind geradezu Musterbeispiele für „weiche“ Säuren, so daß sie in diesem Zusammenhang häufig als Beispiel in Lehrbüchern Eingang finden [17]. Mit den passenden Anionen bilden sich analog zu den anorganischen Verbindungen fast ausschließlich Bindungen mit ausgeprägt kovalentem Charakter. Die Stabilität der mit den unterschiedlichen Liganden gebildeten Komplexe ist in der Regel gut mit den Werten des anorganischen Quecksilbers zu vergleichen (vgl. Tabelle 1). Besonders augenfällig ist auch hier die ausgeprägte Thiophilie.

Während die Wasserlöslichkeit der Diorganoquecksilberverbindungen gering ist [29], sind einige Monorganyle trotz ihres kovalenten Charakters relativ gut löslich. Einige Beispiele sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Wasserlöslichkeit einiger quecksilberorganischer Verbindungen.

Verbindung	Löslichkeit in Wasser [g/l]
Methylquecksilberchlorid	5 [30]
Ethylquecksilberchlorid	0,0015 [30]
Methoxyethylquecksilberchlorid	5 [31]
Phenylquecksilberchlorid	0,03 [32]

Quecksilberorganische Verbindungen können neben der beschriebenen pyrolytischen und photolytischen Zersetzung auch durch chemische Reaktionen wie Redoxreaktionen, Halogenolyse und Acidolyse unter Bildung von anorganischen Quecksilber(II)salzen zerstört werden [33]. In Hinblick auf die Isolierung quecksilberorganischer Verbindungen aus Umweltproben ist insbesondere die Acidolyse problematisch [34].

2.2. Technische Anwendung von Quecksilberverbindungen

Aufgrund ihrer ungewöhnlichen und z.T. einmaligen physikalischen und chemischen Eigenschaften sind Quecksilber und seine Verbindungen technisch in verschiedenen Bereichen von großer Bedeutung. Ihre hohe Human- sowie Ökotoxizität führt jedoch dazu, daß sie verstärkt durch weniger giftige Stoffe substituiert werden, so daß in fast allen Anwendungssparten ein Rückgang der eingesetzten Quecksilbermengen zu verzeichnen ist.

In Europa werden nach wie vor die weitaus größten Quecksilbermengen als Kathodenmaterial in der Chlor-Alkali-Elektrolyse verwendet. Quecksilber bildet bei diesem Prozeß mit dem bei der Elektrolyse einer Natriumchloridlösung an der Kathode anfallenden Natrium ein Amalgam, wodurch dessen Hydrolyse in Gegenwart des an der Anode gebildeten Chlors unter Bildung von Hypochlorit und Chlorknallgas verhindert wird. Das Natriumamalgam wird anschließend in einem Zersetzer elektrokataklytisch hydrolysiert und das Quecksilber in den Prozeß zurückgeführt. Dieses sogenannte „Amalgamverfahren“ wird aufgrund der damit verbundenen Umweltproblematik mehr und mehr durch verschiedene Varianten des Diaphragmaverfahrens, bei dem der Anoden- und Kathodenraum durch eine halbdurchlässige Membran voneinander getrennt wird und somit ebenfalls die Bildung von Chlorknallgas und Hypochlorit unterbunden ist, ersetzt.

Die Eigenschaft des Quecksilbers, Amalgame zu bilden, wird auch in anderen Bereichen genutzt. So z.B. in der Dentaltechnik für Zahnplomben (entweder Cd/Sn- oder Ag/Sn-Amalgame). Auch diese Anwendung wird zunehmend durch Kunststoff-, Keramik- oder Goldfüllungen ersetzt. Ein anderes wichtiges Einsatzgebiet ist die Goldgewinnung durch Amalgamierung des Erzes, wobei insbesondere durch den unsachgemäßen Einsatz durch Goldgräber große Mengen Quecksilber in die Umwelt gelangen und dadurch ganze Landstriche z.B. im Amazonasgebiet verseucht wurden.

Weitere wichtige Anwendungsfelder für Quecksilber sind die Farbenindustrie (HgS: „Zinnoberrot“), die Elektroindustrie (in Batterien, in denen HgO als Depolarisator wirkt [35] und in Schaltelementen) und die Meßtechnik (z.B. Manometer, Thermometer). Auch als Katalysatoren sind Quecksilberverbindungen von Bedeutung. So werden z.B. Quecksilber(II)salze in der Acetaldehyd-Produktion für die Hydratation von Acetylen eingesetzt. Die Abwässer enthalten neben anorganischen auch organische Quecksilberverbindungen, welche in der japanischen Minamatabucht zu einer zunächst rätselhaften Vergiftung der ansässigen Bevölkerung, die sich hauptsächlich von den mit Quecksilberverbindungen belasteten Fischen ernährte [36], geführt haben.

Organische Quecksilberverbindungen werden aufgrund ihrer hohen Toxizität vor allem als Biozide eingesetzt, z.B. als Saatbeizmittel und Fungizide in der Landwirtschaft. Die Verwendung als Saatbeizmittel führte im Irak im Winter 1971/72, in dem mit quecksilberorganischen Verbindungen gebeiztes Saatgut während einer Hungersnot zu Brot verbacken wurde, zu schweren Vergiftungen [36]. In der Papierindustrie wurde Phenylquecksilber(II) in großem Umfang als Bakterizid eingesetzt. Inzwischen ist es durch weniger bedenkliche organische Biozide ver-

drängt worden. Ein weiteres wichtiges Einsatzgebiet quecksilberorganischer Verbindungen stellte ihr Einsatz in Antifoulingfarben für die Schifffahrt dar, in dem sie inzwischen durch die ebenfalls problematischen zinnorganische Verbindungen substituiert worden sind. In der Vergangenheit war der Zusatz quecksilberorganischer Verbindungen zu herkömmlichen Farben, in denen Gehalte zwischen 0,0001 - 0,05% eingesetzt wurden, ebenfalls ein wichtiges Einsatzgebiet [37]. Einen Überblick über den Einsatz verschiedener quecksilberorganischer Verbindungen gibt Tabelle 4.

Tabelle 4: Einsatzgebiete einiger quecksilberorganischer Verbindungen [37].

Verbindung	Verwendung
RHgX	Katalysator in Vinylacetat- und Urethanproduktion
CH ₃ HgX	Saatbeizmittel, Fungizid
C ₂ H ₅ HgX	Saatbeizmittel
C ₆ H ₅ HgX	Saatbeizmittel, Fungizid, Farben
p-CH ₃ C ₆ H ₄ HgX	Spermizid
ROC ₂ H ₄ HgX	Saatbeizmittel, Fungizid
Nitromersol	Antiseptikum
Merbromin	Antiseptikum
Thiomersal	Antiseptikum
Mersalylsäure	Diuretikum
Chlromerodrin	Diuretikum
Mercurphyline	Diuretikum

Aufgrund ihrer hohen Toxizität ist der Einsatz quecksilberorganischer Verbindungen in vielen westlichen Ländern inzwischen stark eingeschränkt worden. So ist ihre Verwendung in der Landwirtschaft in Schweden bereits seit 1966 verboten. In der Bundesrepublik Deutschland ist ihr Einsatz als Fungizide und Saatbeizmittel laut Pflanzenschutz Anw.VO vom 27.07.1988 [38] inzwischen ebenfalls verboten. Im medizinischen und kosmetischen Bereich werden quecksilberorganische Verbindungen allerdings weiterhin eingesetzt.

2.3. Humantoxikologie

Quecksilber zählt zu den wenigen Metallen, bei denen keine essentielle Bedeutung nachgewiesen ist [39]. Die Giftigkeit des Quecksilbers ist schon seit dem Beginn seiner Verwendung bekannt und gefürchtet. Heute ist eine breite Öffentlichkeit wegen der schädlichen Wirkung des Quecksilbers und seiner Verbindungen sensibilisiert, was sich unter anderem in entsprechenden Artikeln der Tagespresse niederschlägt [40]. Insbesondere die bereits erwähnten Massenvergiftungen in der Bucht von Minamata und im Irak haben dazu beigetragen.

Die Toxizität des Quecksilbers hängt entscheidend von der jeweiligen Verbindung ab, so daß für die Beurteilung des Gefährdungspotentials einer Quecksilberbelastung die Kenntnis der vorliegenden Spezies essentiell ist.

2.3.1. Elementares Quecksilber

Wird elementares Quecksilber oral aufgenommen, so wirkt es auch in größeren Mengen wenig toxisch. Im Mittelalter wurde es sogar als Abführmittel eingenommen [4]. Es ist ein Fall bekannt, indem selbst die Inkorporation von 204g elementarem Quecksilbers ohne nennenswerte Wirkung blieb [41]. Als Ursache für diese geringe Giftwirkung bei oraler Aufnahme ist die sehr geringe Resorptionsrate von ca. 0,01% anzusehen [42], die auf die relativ großen Quecksilbertröpfchen zurückzuführen sind, die die Membranen nicht passieren können.

Aufgrund des hohen Dampfdrucks des elementaren Quecksilbers können bedeutende Mengen inhalativ aufgenommen werden. So beträgt die Sättigungskonzentration bei 25°C etwa 20 mg/m³ [43]. Im Gegensatz zur oralen Aufnahme liegt die Resorptionsrate bei der Aufnahme über die Lunge mit ca. 80% sehr hoch [39]. Die toxische Wirkung beruht wahrscheinlich nicht direkt auf elementarem Quecksilber, sondern auf Quecksilber(II), welches durch Oxidation aus der elementaren Form gebildet wird [39]. Der MAK-Wert für elementares Quecksilber ist auf 0,1 mg/m³ festgelegt und liegt damit deutlich unter der Sättigungskonzentration bei Raumtemperatur, so daß in belasteten Räumen (verschüttetes Quecksilber, zerbrochenes Quecksilberthermometer etc.) ohne ausreichende Lüftung leicht bedenkliche Konzentrationen erreicht werden. Bei akuten Vergiftungen, die ab Konzentrationen von 5 mg/m³ auftreten [39], werden entzündliche Prozesse im Lungengewebe, Zahnfleischentzündungen, Tremor und Nierendegeneration beobachtet [41]. Auch chronische Erkrankungen sind aber heilbar, sofern die Nierenfunktion intakt geblieben ist und der Patient aus der quecksilberhaltigen Atmosphäre entfernt wird [4].

2.3.2. Anorganische Quecksilberverbindungen

Die Giftigkeit anorganischer Quecksilberverbindungen steigt mit ihrer Wasserlöslichkeit an [11], die Resorptionsraten liegen zwischen 7 und 15% [44]. Aufgrund ihrer geringeren Löslichkeit sind Quecksilber(I)verbindungen weniger giftig als die entsprechenden Spezies der Oxidationsstufe +II [4]. Ihre Giftwirkung ist mit der hohen Thiophilie der anorganischen Quecksilberverbindungen verbunden. So treten sie mit den Thiol- und Disulfideinheiten der Proteine in Wechselwirkung und können auf diese Weise deren aktive Zentren blockieren und die Struktur verändern [45]. Bei sehr hohen Quecksilberkonzentrationen kann es sogar zur Ausfällung des Proteins kommen.

Bei der körpereigenen Entgiftung wird das Quecksilber ebenfalls an schwefelhaltige Proteine - die Metallothioneine - gebunden. Metallothioneine sind Proteine mit einem Molekulargewicht von 6500 - 6900 g/mol, die sich insbesondere durch einen ungewöhnlich hohen Cystein-Anteil von 30 - 35% auszeichnen und auch für die Entgiftung anderer thiophiler Schwermetalle wie Cadmium, Kupfer und Silber bedeutsam sind [11]. Resorbiertes anorganisches Quecksilber akkumuliert in den Nieren zu ca. 90% an Metallothioneine gebunden [41]. Die gleiche Strategie wird bei der Behandlung von Quecksilbervergiftungen verfolgt, indem schwefelhaltige Verbindungen wie Dimercaprol und Penicillinamin verabreicht werden, die das Quecksilber binden.

2.3.3. Organische Quecksilberverbindungen

Die größte toxische Wirkung der verschiedenen Quecksilberspezies weisen die quecksilberorganischen Verbindungen auf, deren Resorptionsrate bei oraler Aufnahme bei 95% liegt [42]. Methylquecksilber(II) zeigt aufgrund seiner in Vergleich zu anderen Verbindungen relativ stabilen Quecksilber-Kohlenstoff-Verbindung die höchste Toxizität [46], die inzwischen gut untersucht ist. Weniger stabile quecksilberorganische Verbindungen wie die Alkoxyethylquecksilberverbindungen werden im Körper leicht zu anorganischem Quecksilber metabolisiert und wirken daher weitgehend wie dieses [41].

Bei oraler Aufnahme von Methylquecksilber(II) bildet sich mit der Salzsäure des Magens das lipophile Chlorid, welches nach der Resorption zunächst insbesondere an die roten Blutkörperchen gebunden wird und dadurch eine gleichmäßige Verteilung im Körper erfährt [37]. Aufgrund seines lipophilen Charakters ist Methylquecksilber(II)chlorid in der Lage, Membranen zu durchdringen und sogar die Blut-Gehirn-Schranke und die Plazenta-Schranke zu überwinden. Dies hat bei der bereits erwähnten Massenvergiftung in der japanischen Minamatabucht dazu

geführt, daß Frauen, die keinerlei Anzeichen für eine Quecksilbervergiftung aufwiesen, Kinder mit Gehirnlähmung zur Welt brachten [39]. Aufgrund ihrer Plazentagängigkeit ist in Deutschland Frauen im gebärfähigen Alter der Umgang mit quecksilberorganischen Verbindungen untersagt [47]. Die biologische Halbwertszeit beträgt etwa 70 Tage und ist damit etwas höher als die anorganischer Spezies (ca. 60 Tage) [48], im Gehirn wird sie sogar auf 1 Jahr geschätzt [42].

Ähnlich wie die anorganischen Spezies können quecksilberorganische Verbindungen über die Thiolgruppen an Proteine binden und so z.B. Enzyme blockieren [49]. Besonders gravierende Schädigungen werden im Nervengewebe verursacht, in dem sich die quecksilberorganischen Verbindungen anreichern. So wird im Gehirn von Primaten etwa die fünffache Konzentration im Vergleich zum umgebenden Blut festgestellt [50]. Die Giftwirkung beruht auf der Störung des Leitungsmechanismus an den Synapsen der Nervenzellen [51], was sich in Form von Ataxie (Koordinationsstörungen der Muskelbewegung), Parästhesie (Einschlafen der Glieder), Dysarthrie (Stammeln, Stottern) und Gesichtsfeldeinengung äußert.

Aus Tierversuchen und Beobachtungen bei den Massenvergiftungen in der Minamatabucht und dem Irak ist bekannt, daß Methylquecksilber(II) teratogen wirkt [41]. Dies ist auf seine Bindung an die Pyrimidinbasen Uracil und Thymin zurückzuführen, wodurch Strukturänderungen der Chromosomen mit der Folge von Erbgutschäden hervorgerufen werden [27]. Zusammenfassend ist die toxische Wirkung des Methylquecksilber(II) im menschlichen Körper in Abbildung 2 dargestellt.

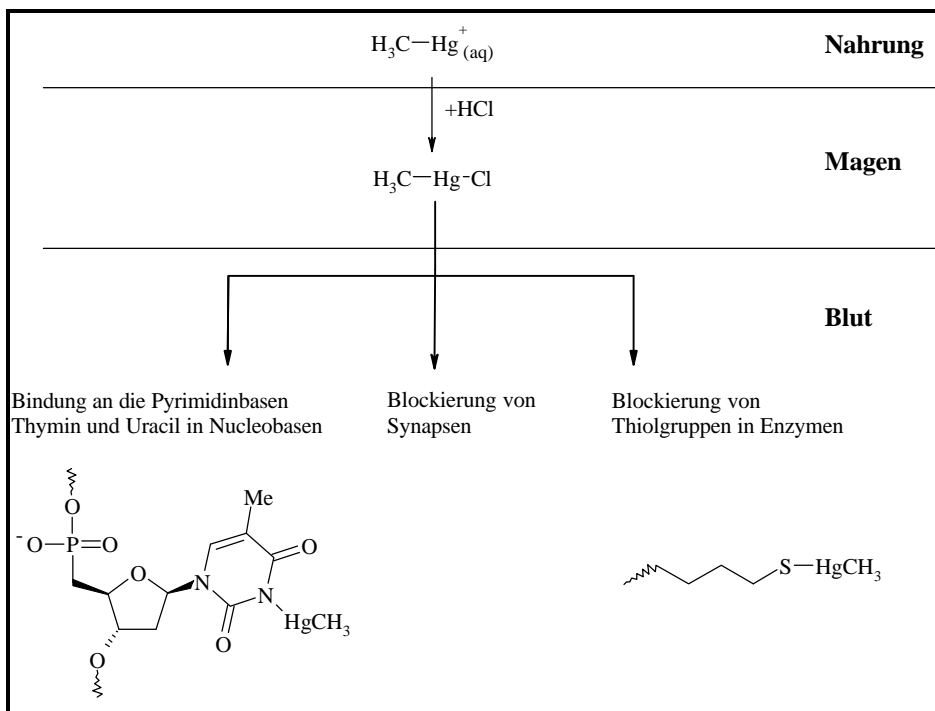


Abbildung 2: Wirkungsweise von Methylquecksilber im menschlichen Körper.

Anders als anorganische Quecksilberverbindungen weisen quecksilberorganische Verbindungen ungewöhnlich lange Latenzperioden (16 - 38 Tage) auf. Der typische Verlauf einer akuten Methylquecksilber(II)vergiftung ist in Abbildung 3 dargestellt [41].

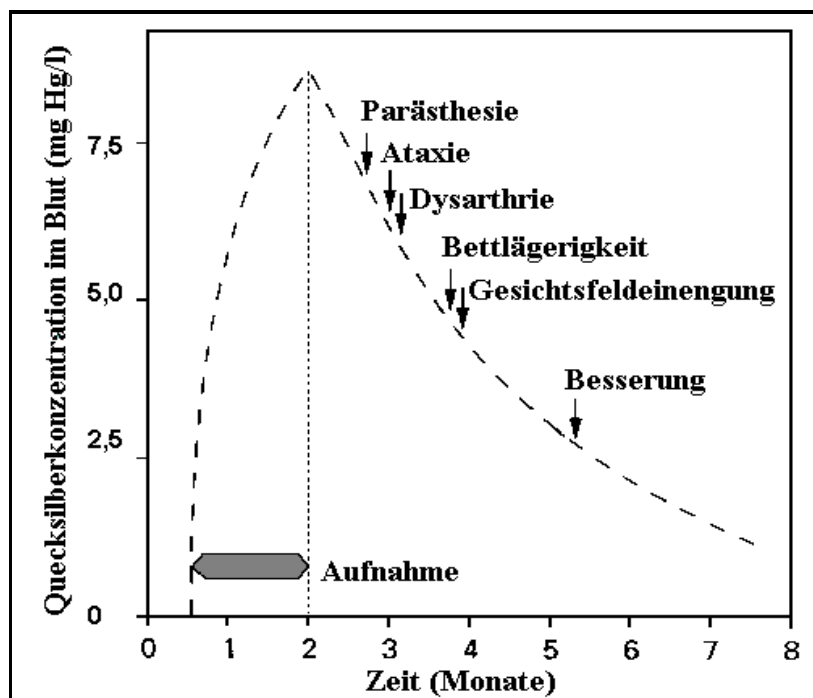


Abbildung 3: Typischer Verlauf einer Methylquecksilbervergiftung [41].

Die Behandlung einer Vergiftung mit quecksilberorganischen Verbindungen ist wesentlich problematischer als bei den anorganischen Species. Die für die Entgiftung anorganischer Verbindungen eingesetzten schwefelhaltigen Komplexbildner wie Dimercaprol und Penicillinamin führen bei Methylquecksilber zu einer Remobilisierung aus dem Gewebe und verstärkter Ablagerung in den Nervenzellen, so daß die Anwendung dieser Mittel kontraindiziert ist [29]. Zur Behandlung kann Selen eingesetzt werden [52, 53]. Dabei bildet sich ein Komplex eines Plasma-Proteins, der equimolare Mengen Quecksilber und Selen enthält.

2.4. Quecksilber in der Umwelt

Quecksilber stellt ein in der Umwelt ungewöhnlich mobiles Element dar. Die durch natürliche Prozesse freigesetzten Mengen führen daher zu einer ubiquitären Verteilung, wobei nur selten bedenkliche Konzentrationen erreicht werden. Durch anthropogene Freisetzungen können jedoch lokal sehr hohe Gehalte vorkommen, die vor dem Hintergrund der hohen Toxizität und der verschiedenen Umwandlungsprozesse der Quecksilberverbindungen in der Natur problematisch sind.

2.4.1. Chemische und biochemische Umwandlungen der Quecksilberspezies in der Natur

In der Natur werden die verschiedenen vorkommenden Quecksilberspezies ineinander umgewandelt, wobei die ablaufenden Prozesse in Konkurrenz zueinander stehen und sich ein milieuhängiges Gleichgewicht einstellt. Sowohl chemische als auch biochemische Mechanismen konnten nachgewiesen werden. Aufgrund ihrer aus toxikologischer Sicht herausragenden Bedeutung ist insbesondere die Methylierung des Quecksilbers gut untersucht.

2.4.1.1. Methylierung

Quecksilber(II)salze können im aquatischen Milieu sowohl abiotisch als auch biochemisch methyliert werden, wobei die biotischen Reaktionen weitaus bedeutsamer sind [54].

Die Biomethylierung der Quecksilber(II)salze ist für die Mikroorganismen eine Entgiftungsreaktion [55, 56]. Das gebildete Methylquecksilberchlorid kann aufgrund seiner Membrangängigkeit aus den Zellen herausdiffundieren, wodurch die Giftwirkung verringert wird. Mikroorganismen, die Quecksilber methylieren können, weisen daher eine erhöhte Quecksilberresistenz auf [57]. Dieser Detoxifizierungsmechanismus kann als Ursache dafür angesehen werden, daß in besonders mit Quecksilber kontaminierten Regionen der prozentuale Anteil des Methylquecksilber(II) am Gesamtquecksilbergehalt, der üblicherweise im Bereich von 0,1-1% liegt, erhöht ist [58]. So wurde z.B. in der Elbe, in die über viele Jahre große Mengen quecksilberhaltige Abfälle vor allem aus der Chlor-Alkali-Elektrolyse eingeleitet wurden, ein Methylquecksilber(II)anteil von bis zu 10% des Gesamtquecksilbers festgestellt [59]. Bei höheren Lebewesen ist die Membrangängigkeit des Methylquecksilber(II), die bei den Mikroorganismen die Detoxifikation begünstigt, ein wesentlicher Grund für seine hohe Toxizität, da sie die Akkumulation in allen Bereichen des Körpers einschließlich des zentralen Nervensystems ermöglicht [29].

Es sind sowohl aerobe [55] als auch anaerobe [60] Mikroorganismen bekannt, die Quecksilber(II)salze methylieren können. Insbesondere sulfatreduzierende Bakterien scheinen eine hohe Aktivität aufzuweisen [61, 62]. Die Umsetzung des anorganischen Quecksilbers erfolgt mit Ligasen und einem Methyl donor, wobei in erster Linie das Methylcobalamin, das ein Carbanion auf das Hg^{2+} überträgt, als nukleophiler Methyl donor fungiert [63, 64]. Seine Struktur ist in Abbildung 4 dargestellt.

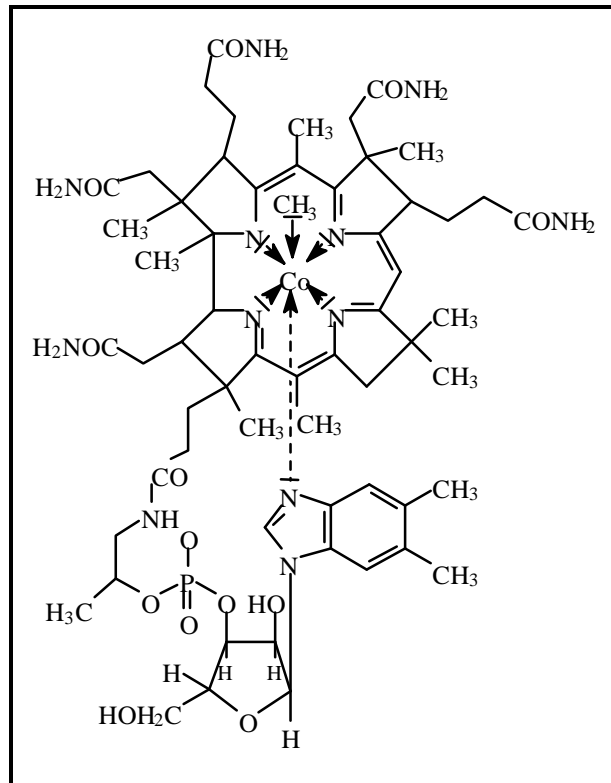


Abbildung 4: Struktur des Methylcobalamins (Coenzym B_{12}).

Als Reaktionsprodukt der Methylierungsreaktion wurden sowohl Dimethylquecksilber als auch Methylquecksilber(II) in z.T. sehr unterschiedlichen Verhältnissen beobachtet [65, 66]. Dies läßt sich zum einen auf unterschiedliche Milieubedingungen, zum anderen auf verschiedene Stadien der Methylierungsreaktion, bei der sich an die Methylierungsreaktion eine Demethylierung des evtl. primär gebildeten Dimethylquecksilbers zum Methylquecksilber(II) anschließen kann, zurückführen [67].

Die beobachteten Biomethylierungsraten hängen von verschiedenen Faktoren ab. So wird sie in der Wasserphase durch einen hohen DOC deutlich vermindert [68], während im Sediment eine Steigerung beobachtet wird [69, 70]. Niedrige Eh-Werte begünstigen die Biomethylierung ebenso wie eine geringe Salinität und ein niedriger pH-Wert [71]. Des weiteren unterliegt die Methylierungsrate jahreszeitlichen Schwankungen und ist im Sommer am höchsten [34, 72]. Die Biomethylierung erfolgt im aquatischen System insbesondere in den Sedimenten. In der Wasserphase findet die Umsetzung vor allem an Schwebstoffen statt [55].

Für die abiotische Methylierung von Quecksilber(II)salzen sind verschiedene Mechanismen bekannt. So konnte nachgewiesen werden, daß in Gegenwart von Huminstoffen Methylquecksilber(II) gebildet wird [73, 74, 75, 76, 77]. Die Methylierungsraten sind allerdings auch bei hohen Huminstoff- und Quecksilbergehalten gering. Sie führen aber dazu, daß selbst in sterilen

Bodenproben eine gewisse Methylierungsaktivität vorhanden ist [78]. Für Methyljodid konnte gleichermaßen die Fähigkeit zur Methylierung anorganischen Quecksilbers nachgewiesen werden [79, 80].

Des Weiteren kann die Übertragung einer Methylgruppe auf Quecksilber(II)salze über Transmetallierungsreaktionen erfolgen. Zwar werden nur geringe Mengen methylierter Organometallverbindungen anthropogen emittiert, die für Quecksilber beschriebenen Methylierungsreaktionen in der Umwelt finden aber auch bei anderen Elementen statt. So ist von einigen Metallen (Sn, Pb), Halbmetallen (As, Sb, Ge) und auch Nichtmetallen (S, Se) bekannt, daß sie biomethyliert werden [37]. Die erhaltenen methylierten Species können als Methylgruppendonatoren auftreten, wobei das sich einstellende Gleichgewicht von der Stabilität der jeweiligen Methylspezies abhängt. Aus der Abfolge der Stabilitäten kann eine „Transmetallierungs-kette“ ($\text{Pb} \rightarrow \text{As} \rightarrow \text{Sn} \rightarrow \text{Hg}$) aufgestellt werden [81] die zeigt, daß die Bildung von Methylquecksilber(II) begünstigt ist. Für die Elemente Sn [82], Pb und As [80] sind derartige Transmethylierungsreaktionen unter Bildung von Methylquecksilber(II) nachgewiesen worden.

2.4.1.2. Demethylierung

Einige Bakterienstämme besitzen die Eigenschaft, die methylierten Quecksilberspezies zu demethylieren [83, 84, 85]. In einer zweistufigen enzymatischen Reaktion wird elementares Quecksilber gebildet, welches für die Mikroorganismen eine noch geringere Toxizität als die methylierten Quecksilberverbindungen aufweist. Im ersten Reaktionsschritt wird die Quecksilber-Kohlenstoffbindung unter Bildung von Hg^{2+} gespalten [86], welches anschließend mit der Quecksilberion-Reduktase zum elementaren Quecksilber umgesetzt wird [87, 88]. Auf die gleiche Weise können anorganische Quecksilber(II)salze zu Quecksilber(0) umgesetzt werden. Neben Mikroorganismen können auch Huminstoffe, in denen aufgrund ihrer komplexen Struktur mit vielen verschiedenen funktionellen Gruppen vielfältige Redoxreaktionen möglich sind, anorganische Quecksilber(II)salze im aquatischen System zu elementarem Quecksilber reduzieren [89, 90]. Eine weitere abiotische Möglichkeit zur Demethylierung besteht im Photoabbau durch das Sonnenlicht [91].

2.4.2. Bioakkumulation

Die Bioakkumulation von Quecksilberverbindungen spielt in der Nahrungskette aquatischer Systeme eine bedeutende Rolle. Dabei liegen die beobachteten Konzentrationen um so höher, je höher das Lebewesen in der Nahrungskette steht. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die höheren Lebewesen die Quecksilberverbindungen aus ihrer Nahrung akkumulieren [92]. Die Verhältnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Biokonzentrationsfaktoren verschiedener Wasserlebewesen [37].

Matrix	Biokonzentrationsfaktor
See- bzw. Meerwasser	1
Algen	10^3
Macrophyten	10^3
Tang	10^4
Fisch	10^4 - 10^5
Austern	10^4 - 10^5
wirbellose Tiere	10^5
marine Säugetiere	10^5 - 10^6
Seevögel	10^5 - 10^6

Neben der Erhöhung der Konzentrationen des Gesamtquecksilbers in der Nahrungskette ist eine Steigerung des relativen Anteils von Methylquecksilber(II) festzustellen, was in Hinblick auf die weitaus höhere Humantoxizität dieser Verbindung besonders problematisch ist. Während im umgebenden Wasser der Methylquecksilber(II)-Anteil in der Regel bei ca. 5% liegt, liegen in Phytoplankton bereits ca.15% und in Zooplankton 30% des Gesamtquecksilbers als Methylquecksilber(II) vor [93]. Dieser Anteil steigert sich bei pflanzenfressenden Fischen auf ca. 70% [94], während er bei Raubfischen sogar annähernd 100% beträgt [95]. Der Methylquecksilber(II)-Anteil in den verschiedenen Körperteilen kann sich dabei erheblich unterscheiden [96].

Der Verzehr von Fischen aus stark kontaminierten Bereichen stellt eine ernstzunehmende Bedrohung des Menschen dar. Dies hat nicht zuletzt die bereits beschriebene Massenvergiftung in der Minamata-Bucht gezeigt. Die Folgen von Quecksilberschmutzungen der Umwelt schlagen somit unmittelbar auf den Menschen als ein Endglied der Nahrungskette zurück. Dies hat zur Folge, daß der Verzehr von Fischen den mit Abstand wichtigsten Aufnahmepfad von Me-

thylquecksilber(II) für den Menschen darstellt [50]. Er ist daher in besonders belasteten Gebieten verboten. Aber auch andere Endglieder der Nahrungskette sind massiv belastet. So wurden in Seevögeln Quecksilbergehalte von bis zu 0,9 mg/kg Feuchtwicht [97], in grönländischen Robben 1,5 mg/kg [98], in Seehunden aus der Nordsee 2 mg/kg [99] und in der Leber von 16jährigen Schwertwalen sogar Quecksilberkonzentrationen von über 1200 mg/kg [100] gefunden.

Höhere Organismen in der Nahrungskette sind nicht in der Lage, Quecksilbersalze selbst zu methylieren [101, 102]. Als Ursache für die starke Zunahme des Methylquecksilber(II)-Anteils in der Nahrungskette ist daher entweder die bevorzugte Aufnahme oder Akkumulation von Methylquecksilber(II) gegenüber anorganischen Quecksilbersalzen aus der Nahrung bzw. dem umgebenden Wasser denkbar. Die Bioakkumulation wird neben hohen Quecksilberkonzentrationen durch einen niedrigen Salzgehalt, niedrigen pH-Wert und einen hohen DOC-Gehalt begünstigt [103, 104].

Außerhalb des aquatischen Systems spielt die Bioakkumulation von Quecksilber eine untergeordnete Rolle. Dies ist darauf zurückzuführen, daß Pflanzen Quecksilberverbindungen nur schlecht aus dem Boden aufnehmen. So wurden für verschiedene Gemüsepflanzen auf Gartenböden Akkumulationsfaktoren für anorganisches Quecksilber von durchschnittlich 0,08 und für Methylquecksilber von 0,27 gefunden [105]. Die ermittelten Akkumulationsfaktoren zeigen zum einen eine Abreicherung des Quecksilbers im Vergleich zum Boden, zum anderen aber auch eine verstärkte Akkumulation des Methyl(II)quecksilbers an.

2.4.3. Globaler Quecksilberkreislauf

Im Gegensatz zu vielen anderen Schwermetallen gelangen große Mengen Quecksilber durch verschiedene natürliche Prozesse wie Vulkanismus, Geysire und heiße Quellen in die Umwelt. Die freigesetzten Mengen werden ubiquitär verteilt und führen nicht zu bedenklichen Konzentrationen. Die in der Literatur angegebenen Werte für die global freigesetzten Mengen schwanken stark. So werden z.B. für die natürlichen Emissionen sowohl 2.500t/a [106] als auch 30.000t/a [50] abgeschätzt. Auch für die anthropogenen Einträge werden stark unterschiedliche Werte wie 3.600t/a [106] und 15.000t/a [50] angegeben. Das Rösten quecksilberhaltiger Erze und die Verbrennung fossiler Brennstoffe wie Kohle und Öl stellen die wichtigsten Quellen dar. Im Gegensatz zu den natürlichen Emissionen werden durch die anthropogenen vor allem in Flüssen z.T. extreme Belastungssituationen verursacht. Beispielsweise wurde

der jährliche Eintrag von Quecksilber aus den chemischen Werken BUNA in die Natur vor 1989 auf 7 Tonnen pro Jahr geschätzt [79], was wesentlich zu der außergewöhnlich hohen Belastung der Elbe (26 t/a für 1987 [118]) beigetragen hat. Neben den regional z.T. sehr hohen Belastungen ist durch den Anstieg der anthropogenen Einträge auch ein genereller Anstieg der Quecksilberkonzentrationen in der Natur festzustellen. So wurde z.B. eine Verdoppelung des Quecksilbergehalts in den oberen Schichten des Grönlandeises zwischen 1950 und 1970 festgestellt [107]. Die eingetragenen Quecksilbermengen wirken sich in den verschiedenen Umweltkompartimenten unterschiedlich aus. Während der anthropogene Anteil am atmosphärischen Quecksilber zwischen 10 und 80% liegt, ist er im Meerwasser und in ozeanischen Sedimenten aufgrund der erheblichen natürlichen Quecksilbermengen in diesen großen Kompartimenten vernachlässigbar [50]. Einen Überblick über die absoluten Quecksilbergehalte in verschiedenen Umweltkompartimenten gibt Tabelle 6.

Tabelle 6: Quecksilbermengen in verschiedenen Umweltkompartimenten [50].

Kompartiment	Quecksilbergehalt [10³ Tonnen absolut]
Atmosphäre	850
Süßwasser	2.000
Süßwasser-Biomasse	400
Meerwasser	41.000.000
Meerwasser-Biomasse	200.000

Die in die Natur eingebrachten Quecksilberverbindungen werden durch diverse Metabolisierungsprozesse in unterschiedliche Spezies überführt. Sowohl chemische und biochemische Methylierungen und Demethylierungen als auch Reduktions- und Oxidationsprozesse sind von großer Bedeutung. Durch diese Prozesse stellt sich in den verschiedenen Kompartimenten ein von den jeweiligen Milieubedingungen abhängiges Gleichgewicht zwischen den Quecksilberspezies ein.

Als Folge verschiedener, z.T. konkurrierender Prozesse wie der Verdampfung, Auswaschung, Deposition, Komplexierung und Fällung findet zudem zwischen den Kompartimenten ein Quecksilbertransfer statt. Für den daraus resultierenden Quecksilberkreislauf der Natur wurden in der Literatur bereits zahlreiche Varianten vorgeschlagen [z.B. 34, 107, 108, 109]. In Abbildung 5 ist ein auf der Basis des heutigen Wissens selbst erstelltes Schema dargestellt.

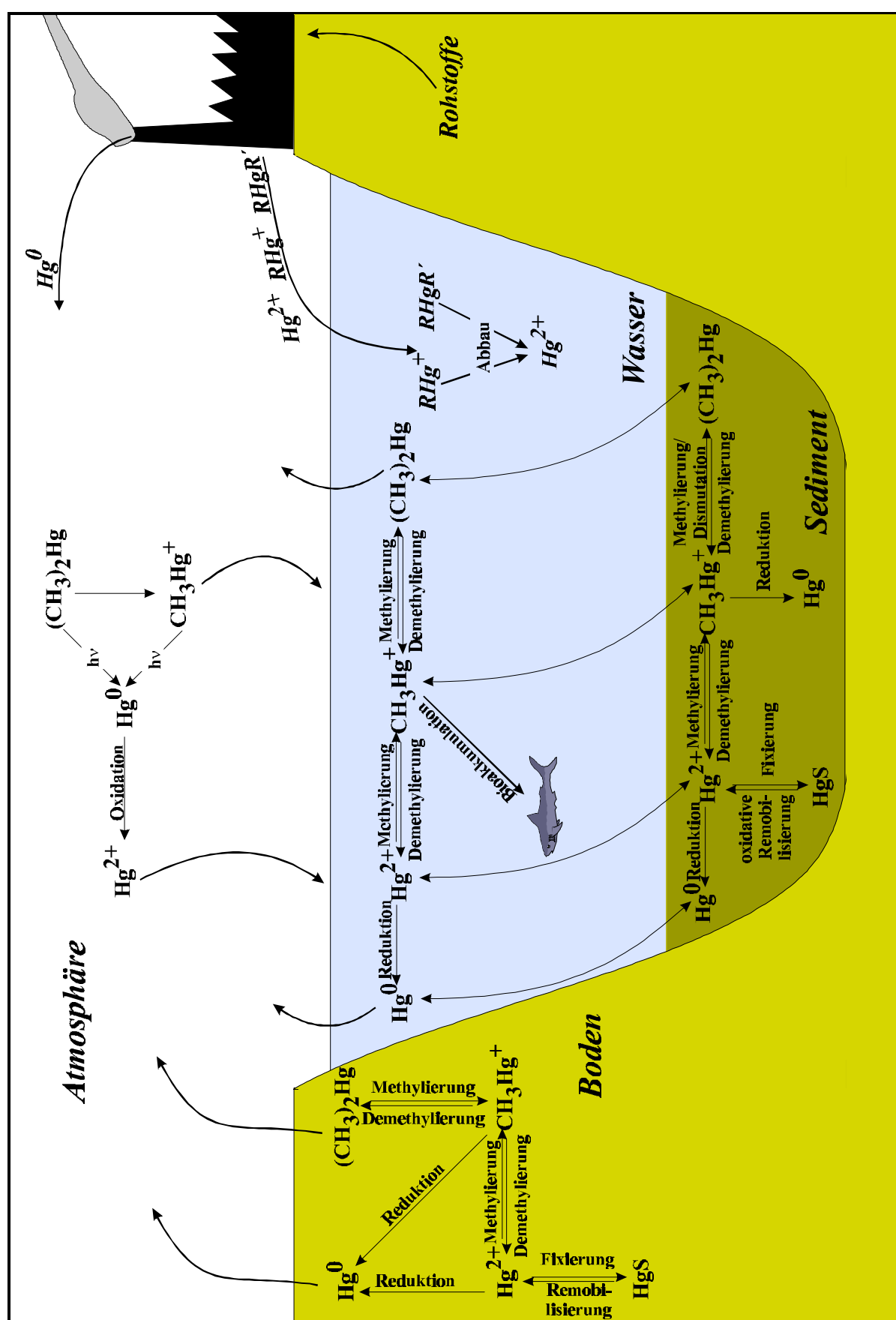


Abbildung 5: Der globale Quecksilberkreislauf.

Anorganische Quecksilber(II)salze werden nach den in Kapitel 2.4.1.1 beschriebenen Mechanismen methyliert und haben die Bildung von Methylquecksilber(II) und Dimethylquecksilber zur Folge. Die Methylierungsraten sind in den Sedimenten am höchsten, sie finden aber auch in Böden und in der Wasserphase - hier insbesondere an den Schwebstoffen - statt. Methylquecksilber(II) kann ebenso wie Quecksilber(II)salze durch biochemische und abiotische Prozesse zu elementarem Quecksilber reduziert werden (vgl. Kapitel 2.4.1.2).

Vor allem in reduktiven Sedimenten ist zudem die Fixierung in Form des extrem schwerlöslichen Quecksilber(II)sulfids bedeutsam. Durch mikrobielle Oxidation ist aber auch für diese sehr schwerlösliche Verbindung eine Remobilisierung möglich. Zudem tritt bei hohen Sulfidgehalten die Disputation von Methylquecksilber(II) zu Quecksilber(II)sulfid und Dimethylquecksilber auf [110].

Während sich die Speziesumwandlungen in Sedimenten, Böden und Wässern im wesentlichen nur durch das Ausmaß, in dem diese Prozesse im jeweiligen Kompartiment ablaufen, unterscheiden, liegen in der Atmosphäre andere Verhältnisse vor. Die aus den übrigen Kompartimenten eingetragenen Quecksilberverbindungen sind vor allem die leichtflüchtigen Spezies Quecksilber(0) und Dimethylquecksilber. Aufgrund der schwachen Quecksilber-Kohlenstoff-Bindung zerfallen die organischen Quecksilberspezies photolytisch leicht unter Bildung von elementarem Quecksilber. Dieses kann oxidiert und die gebildeten Quecksilber(II)salze durch Trockendeposition und Auswaschung wieder aus der Atmosphäre entfernt werden.

Für die Abschätzung der zwischen den verschiedenen Kompartimenten stattfindenden Quecksilbertransfers wurden zahlreiche Untersuchungen durchgeführt. Die experimentelle Umsetzung entsprechender Versuche ist äußerst schwierig, da auf eine strenge Einhaltung der natürlichen Parameter zu achten ist. Zudem ist es problematisch, die für einen in der Regel sehr begrenzten Bereich erhaltenen Ergebnisse hochzurechnen. Bei der Interpretation der Ergebnisse ist daher die vorhandene Unsicherheit der Primärergebnisse zu berücksichtigen.

Für den Pazifischen Ozean wurde festgestellt, daß es Bereiche gibt, die große Quecksilbermengen in die Atmosphäre emittieren [111]. In anderen Zonen hält sich der Transfer aus dem Wasser in die Atmosphäre und die Deposition aus der Luft in etwa die Waage. Für schwedische Waldseen wurde ebenfalls ein Nettofluß in die Atmosphäre ermittelt [112].

Für den Phasentransfer zwischen Boden, in dem die Quecksilberspezies vor allem in den organikreichen oberen Bodenschichten gebunden sind [113, 114], und der Atmosphäre werden je nach Bedingungen Nettoflüsse in Richtung Boden oder auch in Richtung Luft gemessen [112,

115, 116]. Über kontaminierten Böden wie z.B. Aueböden belasteter Flußsysteme ergeben sich erwartungsgemäß Quecksilber-Netto-Emissionen in Richtung Luft [117, 118, 119].

Im aquatischen System stellen Sedimente permanente Quecksilbersenken dar. Hinter einem Einleiter läßt sich in Flußsystemen bereits nach wenigen Kilometern die Kontamination im Wasser nicht mehr nachweisen [120]. Die Ursache für dieses Verhalten ist in der sehr effektiven Sorption der ionischen Quecksilberspezies an kleine Partikel und dem Übergang in das Sediment zu sehen [121]. Der Transport der Quecksilberspezies in Flußsystemen erfolgt daher hauptsächlich in partikulärer Bindung über die Schwebstoffe [122]. Das im Sediment gebundene Quecksilber befindet sich vor allem in den oberen Sedimentschichten [123, 124, 125] und wird nur schwer wieder remobilisiert. Begünstigt wird die Remobilisierung durch Ionenaustausch sowie die Komplexbildung mit Chloridionen und Huminstoffen [126]. Des Weiteren steigt die Mobilisierungsrate mit steigendem Redoxpotential [127] und sinkendem pH-Wert [128], während die Quecksilberkonzentration im Sediment keinen Einfluß hat [129].

2.4.4. Quecksilberspezies und -konzentrationen in verschiedenen Kompartimenten der Umwelt

In den verschiedenen Umweltkompartimenten liegt das Quecksilber z.T. in sehr unterschiedlichen Spezieszusammensetzungen und Konzentrationen vor.

In der Luft ist elementares Quecksilber die deutlich dominierende Species, neben der noch anorganische Quecksilbersalze, Methylquecksilber(II) und Dimethylquecksilber [130, 131, 132] gefunden werden. Anorganische Quecksilbersalze sowie Methylquecksilber(II) werden aufgrund ihrer guten Wasserlöslichkeit relativ schnell durch Naßdeposition, aber auch partikulär gebunden durch Trockendeposition aus der Atmosphäre entfernt [133, 134, 135]. Übliche Gesamtquecksilberkonzentrationen in der Atmosphäre über Ozeanen liegen im Bereich von 1-3 ng/m³. Die Gehalte in der anthropogen stärker belasteten Nordhemisphäre liegen höher als in der Südhemisphäre [136, 137]. Über dem Festland liegen die Gehalte mit durchschnittlich ca. 10 ng/m³ höher, wobei insbesondere im Bereich von Quecksilberquellen Extremwerte auftreten. So wurden z.B. an stark befahrenen japanischen Autobahnen Konzentrationen von 18.000 ng/m³ gemessen [138].

Im Wasser sind anorganische Quecksilber(II)salze die wichtigsten Spezies. Zudem sind stets nennenswerte Mengen Methylquecksilber(II) vorhanden, wobei dessen Relativgehalte stark

variieren und sogar den anorganischen Anteil übersteigen können. So wurde z.B. der Methylquecksilber(II)anteil, der üblicherweise bei ca. 5% liegt [93], in kanadischen Seen und Flüssen bei Ottawa mit 22 bis 37% [139] und in Seen und Flüssen bei Akita und Omono (Japan) zwischen 35 und 65% bestimmt [140]. Daneben konnte in Tiefengewässern Dimethylquecksilber nachgewiesen werden [141]. Typische Wasserkonzentrationen für Gesamtquecksilber liegen je nach anthropogener Belastungssituation für Regenwasser im Bereich von 2-20 ng/l [142], für Flußwasser bei 10-200 ng/l [143] und für Meerwasser bei ca. 0,5 ng/l [144].

In Böden und Sedimenten liegt das Quecksilber zum größten Teil anorganisch vor. Daneben ist aufgrund der natürlichen Methylierungsprozesse stets Methylquecksilber vorhanden, wobei dessen Anteil in der Regel im Bereich von 0,1-1% des Gesamtquecksilbers liegt. In besonders belasteten Gebieten wie der Elbe werden allerdings auch wesentlich höhere Anteile gefunden [59]. Die biogene Bildung anderer quecksilberorganischer Species als Methylquecksilber(II) in der Umwelt wird bezweifelt. Sie wurden nur selten nachgewiesen und sind entweder direkt anthropogen eingetragen worden oder durch Transmetallierungsreaktionen entstanden [145]. So konnte z.B. in Japan in den Böden von Erdbeerplantagen, in denen quecksilberhaltige Fungizide eingesetzt wurden [146], sowie in Sedimenten der Kösseine bei Marktredwitz [34] Ethylquecksilber(II) nachgewiesen werden. Diese Verbindungen sind allerdings nicht persistent und werden relativ schnell abgebaut [147].

Sowohl in Böden als auch in Sedimenten werden die höchsten Gesamtquecksilberkonzentrationen in den Oberflächenschichten gefunden. Dabei bestehen Korrelationen mit dem Kohlenstoffgehalt [148], dem sulfidisch bindenden Schwefel und der Korngröße [149]. Die Quecksilberkonzentrationen in natürlichen Gesteinen liegen mit unter 1 µg/kg relativ niedrig [148]. In unbelasteten Böden werden in der Regel Konzentrationen von 20 bis 200 µg/kg gemessen [150]. An Belastungsschwerpunkten liegen die Werte wesentlich höher und erreichen z.B. auf Industriegeländen Konzentrationen bis 20 g/kg. Aber auch natürliche Quellen wie Quecksilbererzlagertstätten führen zu deutlich erhöhten Werten im Boden. So sind in Idria (Slowenien) im Boden Gehalte von 900 mg/kg vorhanden [151]. Im Elbesediment wurden im Mittellauf bei Breitenhagen (nach Einmündung der Mulde) bei einer Hintergrundkonzentration von ca. 0,2 mg/kg [152] Gehalte bis zu 50 mg/kg nachgewiesen [153].

2.5. Die Analytik der Quecksilberverbindungen

Trotz der inzwischen weit vorangeschrittenen instrumentellen Methoden stellt die Quecksilberanalytik nach wie vor eine große Herausforderung für den analytischen Chemiker dar. So können die leichte Flüchtigkeit sowie die hohe Tendenz zur Adsorption an Gefäßwänden zu Verlusten bei der Aufarbeitung und Vermessung der Quecksilberverbindungen führen. Zudem besteht eine große Kontaminationsgefahr aufgrund des ubiquitären Vorkommens. Die Problematik wird durch den Einsatz von Quecksilber in Laborgeräten (z.B. Thermometern, Manometern), der zu einem erhöhten Hintergrundwert führt, noch verschärft. Es sind daher von der Probennahme bis zur Messung geeignete Maßnahmen zu treffen, um einen Fehlbefund durch Verluste bzw. Kontaminationen zu vermeiden (z.B. durch Arbeiten in Reinräumen, Einsatz hochreiner Chemikalien, Konditionierung verwendeter Gefäße). Wie die Auswertung zahlreicher Ringversuche zeigt, werden diese Probleme bei weitem nicht überall beherrscht.

Die Analysenprinzipien für die Quecksilberbestimmung liefern z.T. beeindruckend niedrige Nachweisgrenzen. Aufgrund der Blindwertproblematik können sie jedoch häufig in den Analyseverfahren nicht vollständig ausgenutzt werden.

2.5.1. Methoden zur Elementanalytik

Für die meisten in der Gesamtquecksilberanalytik eingesetzten Analysenprinzipien muß das Quecksilber in einheitlicher, gelöster Form vorliegen. Dazu sind geeignete *Aufschlußmethoden* erforderlich. Für wäßrige Systeme werden vor allem oxidative Aufschlüsse angewendet, die die verschiedenen vorliegenden Spezies in Hg^{2+} überführen. Hierfür werden z. B. schwefelsaure Permanganat-Lösungen [154], BrCl -Lösungen [155, 156] oder Fentons Reagenz ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) [157] eingesetzt. Völlig ohne Reagenzienzusatz, der mit einer Erhöhung des Blindwerts verbunden sein kann, kommt der UV-Aufschluß aus [158]. Er läßt sich mit vertretbarem Zeitaufwand aber nur mit matrixarmen Wässern durchführen.

Für feste Matrices wie Böden, Sedimente und biologische Proben werden vor allem oxidierende Säuren wie Salpeter- und Schwefelsäure in Kombination mit Oxidationsmitteln wie Kaliumpermanganat [154, 159, 160], Wasserstoffperoxid [161, 162] und Kaliumdichromat [163] eingesetzt. Die zugesetzten Oxidationsmittel führen allerdings häufig zu einer deutlichen Erhöhung des Blindwerts, so daß möglichst auf ihren Einsatz verzichtet werden sollte. So gelingt es z.B. mit Salpetersäure/Schwefelsäure-Gemischen, selbst Zinnober vollständig in Lösung zu

bringen [164]. Für Sedimentproben reicht in der Regel sogar reine Salpetersäure aus [153]. Für organische Matrices kommen zudem noch andere Aufschlußreagenzien wie Tetramethylammoniumhydroxid in Betracht [34]. Neben den bisher beschriebenen offenen Aufschlüssen können auch Druckaufschlüsse eingesetzt werden. Dabei wurden sowohl Königswasser [165] als auch Salpetersäure/Perchlorsäure-Gemische [166] erfolgreich verwendet. Zudem läßt sich der Aufschlußprozeß durch den Einsatz von Mikrowellenbestrahlung deutlich verbessern [167, 168].

Für die Bestimmung von Quecksilbergehalten kommen hauptsächlich elementspezifische Analysenprinzipien zum Einsatz, wobei atomspektrometrische Verfahren dominieren. Neben der *Flammen-AAS* und *Graphitrohr-AAS* wird insbesondere die *Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie* (CVAAS) angewendet, bei der der hohe Dampfdruck des elementaren Quecksilbers ausgenutzt wird [169, 170, 171]. Dazu wird durch geeignete Reduktionsprozesse das gelöst vorliegende Quecksilber in die elementare Form überführt, anschließend durch einen Inertgasstrom aus der Lösung ausgetrieben und in das AAS transportiert. Als Reduktionsmittel werden insbesondere saure [169] oder alkalische [172, 173] SnCl_2 -Lösungen sowie Natriumborhydrid [174, 175] verwendet. Deren unterschiedliche Reduktionskraft läßt sich ausnutzen, um zwischen „freiem“ anorganischen Quecksilber(II)salzen und organischem bzw. organisch komplexierten Quecksilber zu unterscheiden, da die organischen Species nur durch die stärkeren Reduktionsmittel wie alkalischer SnCl_2 -Lösung und Natriumborhydrid reduziert werden [176]. Das gute Nachweisvermögen der CVAAS läßt sich weiter steigern, indem das gebildete elementare Quecksilber nicht direkt in den Detektor geleitet, sondern zunächst durch Amalgambildung auf einem Goldnetz angereichert und durch dessen schnelles Aufheizen in konzentrierterer Form wieder freigesetzt wird [169].

Mit der AAS verwandt ist die *Atomfluoreszenzspektrometrie* (AFS) [177, 178, 179, 180, 181]. Im Unterschied zur AAS wird hier nicht die Schwächung eines Lichtstrahls bei der Durchstrahlung einer Meßküvette, sondern die bei der spontanen Reemission der angeregten Quecksilberatome freiwerdende Fluoreszenzstrahlung gemessen. Die räumlich ungerichtete Fluoreszenzstrahlung wird im rechten Winkel zur Einstrahlrichtung detektiert, da bei diesem Winkel die Streustrahlung minimal ist. Für die Anregung der Quecksilberatome wird analog zur AAS eine Wellenlänge von 253,7 nm verwendet. Das Meßprinzip ist in Abbildung 6 dargestellt.

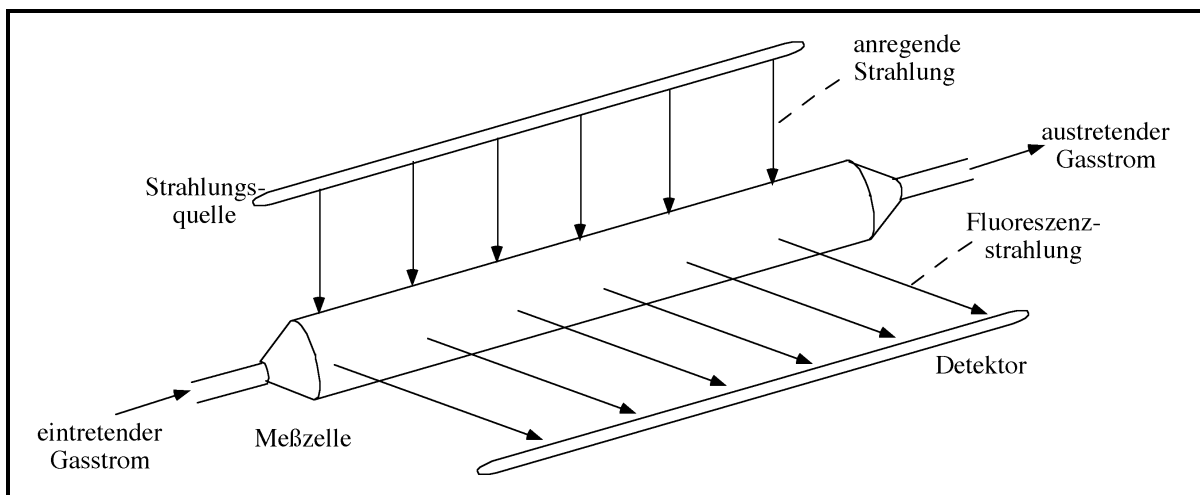


Abbildung 6: Meßprinzip der Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS).

Die AFS ist vom Meßprinzip her nachweisstärker als die AAS, da hier die Zunahme eines Signals gegenüber einem „Nullsignal“ und nicht eine relativ geringe Abnahme bei einem großen Grundsignal (AAS) registriert wird. So werden Nachweisgrenzen unter 0,1 pg Hg absolut erreicht [142]. Übliche kommerzielle AAS-Geräte liegen ca. um den Faktor 1000 schlechter. Speziell auf die Bestimmung von Quecksilber optimierte Geräte können aber durchaus mit der AFS vergleichbare Nachweisgrenzen erreichen [182]. AFS-Geräte sind im Vergleich zu AAS-Geräten wesentlich billiger, was in den letzten Jahren durch die Einführung kommerzieller Geräte zu einem verstärkten Einsatz in der Quecksilberanalytik geführt hat. Ein Nachteil der AFS ist allerdings die größere Anfälligkeit gegenüber Störungen. So führen Moleküle in der Meßzelle durch teilweise Absorption der emittierten Fluoreszenzstrahlung („Quenching“) zu wesentlichen Signalreduzierungen und damit zu Minderbefunden. Im Gegensatz dazu treten falsch positive Signale, die durch unspezifische optische Prozesse wie Streuung und Reflexion verursacht werden können [183], sehr selten auf. Derartige Fehlbefunde können vermieden werden, indem das Quecksilber analog zu der bereits bei der AAS beschriebenen Vorgehensweise zunächst auf einem Goldnetz adsorbiert und anschließend - nachdem die Begleitstoffe die Meßzelle passiert haben - durch schnelles Aufheizen des Goldnetzes in konzentrierter Form wieder freigesetzt werden [177].

Ein weiteres wichtiges atomspektroskopisches Analysenprinzip in der Quecksilberanalytik stellt die *Atomemissionsspektrometrie* (AES) dar. Da Quecksilber allerdings durch eine Flamme nur unzureichend angeregt wird, müssen höherenergetische Anregungsquellen wie ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) [184] oder ein mikrowelleninduziertes Plasma (MIP) [185, 186] verwendet werden.

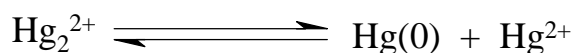
Konventionelle *massenspektroskopische Methoden* sind vor allem dann interessant, wenn zur Identifizierung der vorliegenden Species eine Strukturinformation benötigt wird. Dies trifft insbesondere auf die Identifizierung der in Kapitel 2.5.3 behandelten quecksilberorganischen Verbindungen zu. Für die reine Elementanalytik ist vor allem das *induktiv gekoppelte Plasma* (ICP) als Ionisierungsquelle bedeutsam [187]. Für Traceruntersuchungen mit stabilen Isotopen ist es die Methode der Wahl [188]. Die ICP-MS ist allerdings sowohl in Anschaffung als auch bezüglich der Betriebskosten eine kostspielige Methode. Zudem ist ihr Einsatz für die Quecksilberelementanalytik aufgrund von auftretenden Adsorptionen in den Zuleitungsschläuchen sowie von Memoryeffekten problematisch. Im Gegensatz dazu ist die Bestimmung mit der *Röntgenfluoreszenzanalyse* (XRF) problemlos, wobei allerdings relativ schlechte Nachweisgrenzen erzielt werden [168]. Nachweisstärker ist die Variante unter Verwendung *totalreflektierender Probenträger* (TRFA) [189].

Ein weiteres wichtiges Analysenprinzip zur Quecksilberbestimmung ist die *Neutronenaktivierungsanalyse* (NAA) [190]. Sie hat vor allem als Referenzmethode Bedeutung, da nach der Bestrahlung der Probe eine fehlerhafte Bestimmung durch Kontaminationen ausgeschlossen ist. Als Routinemethode für die Quecksilberanalytik ist die NAA aber wenig geeignet, da sie an eine Neutronenquelle gebunden und somit apparativ sehr aufwendig ist. Die Methode kommt im Prinzip ohne Aufschluß aus und ist mit einer Erfassungsgrenze von ca. 0,5 ng/g relativ empfindlich. Je nach Matrix können jedoch aufwendige Abtrennungsverfahren notwendig sein [191]. Es kommen zwei Quecksilberisotope zur Detektion: Das mit einer Halbwertszeit von 64,1 Stunden relativ kurzlebige Isotop ^{197}Hg und vor allem das stabilere ^{203}Hg (Halbwertszeit 46,6 Tage) [192].

2.5.2. Methoden zur Bestimmung anorganischer Quecksilberspezies

Nur relativ wenige Arbeiten befassen sich mit dem Nachweis einzelner anorganischer Quecksilberspezies. Eine Ausnahme bildet das elementare Quecksilber, das analog zu der in Kapitel 2.5.1 beschriebenen Kaltdampftechnik auf einem Goldnetz durch Amalgambildung gebunden und anschließend durch Erhitzen wieder freigesetzt werden kann.

Die Unterscheidung zwischen den verschiedenen Oxidationsstufen des Quecksilbers wird durch das Disproportionierungsgleichgewicht



erschwert. Es sind allerdings Methoden bekannt, die eine Differenzierung der nebeneinander vorliegenden Oxidationsstufen ermöglicht. So können CH_3Hg^+ , Hg_2^{2+} und Hg^{2+} nach Komplexierung auf einem Anionenaustauscher gebunden und sequentiell eluiert werden [193]. Des Weiteren kann das Disproportionierungsgleichgewicht durch den Zusatz von Chlorid gezielt verschoben und das gebildete elementare Quecksilber nach dem Austreiben mit einem Inertgasstrom bestimmt werden [194]. Neben derartigen „chemischen“ Unterscheidungen sind auch spektroskopische Methoden zur Bestimmung der vorliegenden Oxidationsstufe möglich. Dazu können die Ramanspektroskopie [195] und die Infrarotspektroskopie [196] eingesetzt werden. Abgesehen von der Bestimmung der vorliegenden Oxidationsstufe lassen sich auch einige definierte anorganische Spezies nachweisen. So ist HgS mit Natriumsulfidlösung unter Bildung von $[\text{HgS}_2]^{2-}$ selektiv extrahierbar [197, 198].

Daneben existieren zahlreiche sequentielle Extraktionssequenzen, die eine Einordnung der vorliegenden Spezies erlauben [199, 200, 201]. Ziel derartiger Extraktionsfolgen ist es insbesondere, Aussagen zur Mobilität und damit zum Gefährdungspotential abzuleiten.

Einen weiteren, vor allem in neuerer Zeit verfolgten Ansatz zur Quecksilberspeziation stellt die sequentielle thermische Freisetzung aus Feststoffen dar [202]. Dabei wird eine Probe langsam aufgeheizt und die freigesetzte Quecksilbermenge in Abhängigkeit von der Zeit registriert („Thermogramme“). Für die verschiedenen Spezies werden unterschiedliche Thermogramme erhalten, so daß entsprechende Rückschlüsse möglich sind.

2.5.3. Methoden zur Bestimmung organischer Quecksilberspezies

Die Bestimmung organischer Quecksilberspezies in Umweltproben ist aufgrund ihrer hohen Humantoxizität von großer Bedeutung. Insbesondere nach den Massenvergiftungen im Bereich der japanischen Minamata-Bucht wurden große Anstrengungen unternommen, leistungsfähige Analysenverfahren zur Bestimmung dieser Verbindungen zu entwickeln. Wegen der überragenden Bedeutung des Methylquecksilber(II) beschränkten sich die Untersuchungen im wesentlichen auf dessen Bestimmung in verschiedenen Umweltproben. Vor allem die Gehalte in Fischen, die aufgrund der hohen Bioakkumulation von Methylquecksilber(II) die Hauptgefahrenquelle für den Menschen darstellen, wurden analysiert. Andere quecksilberorganische Verbindungen fanden nur wenig Beachtung, obwohl in Gebieten, in denen sie z.B. als Fungizide in die Umwelt eingetragen werden, durchaus mit ihrem Auftreten zu rechnen ist.

Ein Analysenverfahren zur Bestimmung metallorganischer Verbindungen ähnelt im wesentlichen der Bestimmung organischer Verbindungen und umfaßt drei Schritte:

- Abtrennung der Analyte von der Matrix
- Trennung der Spezies voneinander
- Detektion

Besondere Ansprüche sind an die Probenvorbereitung zu stellen, da bei der Aufarbeitung der Probe im Gegensatz zur Elementanalytik die vorliegenden Spezies nicht umgewandelt werden dürfen. Bei den quecksilberorganischen Verbindungen handelt es sich aber um relativ labile Verbindungen, so daß die Entwicklung geeigneter Analysenverfahren besonders anspruchsvoll ist.

2.5.3.1. Abtrennung und Anreicherung von quecksilberorganischen Verbindungen aus Umweltproben

Nur wenige Analysenmethoden wie die Thermodesorptionsanalyse kommen ohne die Separierung der zu analysierenden Quecksilberspezies von der Matrix aus. In der Regel ist die Abtrennung störender Matrixbestandteile und Überführung in ein flüssiges Medium erforderlich, wobei die Probenvorbereitung auf das eingesetzte Analysenprinzip abgestimmt sein muß. Zudem kann je nach Konzentrationsniveau der Analyten in den zu untersuchenden Proben und dem Nachweisvermögen des Analysenprinzips eine Anreicherung in der Probenvorbereitung notwendig sein. Die meisten entwickelten Analysenverfahren beschränken sich auf die Bestimmung des besonders umweltrelevanten Methylquecksilber(II) und sind in der Regel für die Bestimmung anderer quecksilberorganischer Verbindungen nicht geeignet.

2.5.3.1.1. Klassische Extraktionsverfahren

Während die Abtrennung und Anreicherung der Quecksilberspezies aus Luftproben relativ einfach ist und z.B. durch Ausfrieren [203] oder reversible Adsorption an Goldnetzen und lipophilen Adsorbentien wie Carbotrap [204] gelingt, ist die Abtrennung aus festen Matrices wesentlich schwieriger. Für die Analyse wäßriger Systeme können die gleichen Probenvorbereitungen eingesetzt werden wie für die Feststoffe, wobei auf den ersten und problematischsten

Extraktionsschritt, in dem die quecksilberorganischen Verbindungen vom Feststoff gelöst werden, verzichtet werden kann.

Die weit überwiegende Anzahl von Verfahren zur Isolierung von Methylquecksilber(II) aus Feststoffen wie Fischen, Böden und Sedimenten basieren auf den Pionierarbeiten von Westöö [205, 206] und Sumino [207, 208], deren Extraktionsschema in Abbildung 7 wiedergegeben ist: Zur Ablösung der quecksilberorganischen Verbindungen von der Matrix wird die Probe zunächst mit 6 M Salzsäure behandelt. Dabei werden die bindenen Strukturen des Feststoffs - vor allem Thiol-Gruppen z.B. aus Proteinen oder auch Huminstoffen - protoniert und das unpolare Methylquecksilberchlorid gebildet. Die z.T. ebenfalls extrahierten anorganischen Quecksilbersalze bilden unter den gewählten Bedingungen Chlorokomplexe und verbleiben bei der anschließenden Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel in der wässrigen Phase. Zur Extraktion wurde zunächst Benzol verwendet, spätere Arbeiten verwenden bevorzugt das weniger giftige Toluol [209].

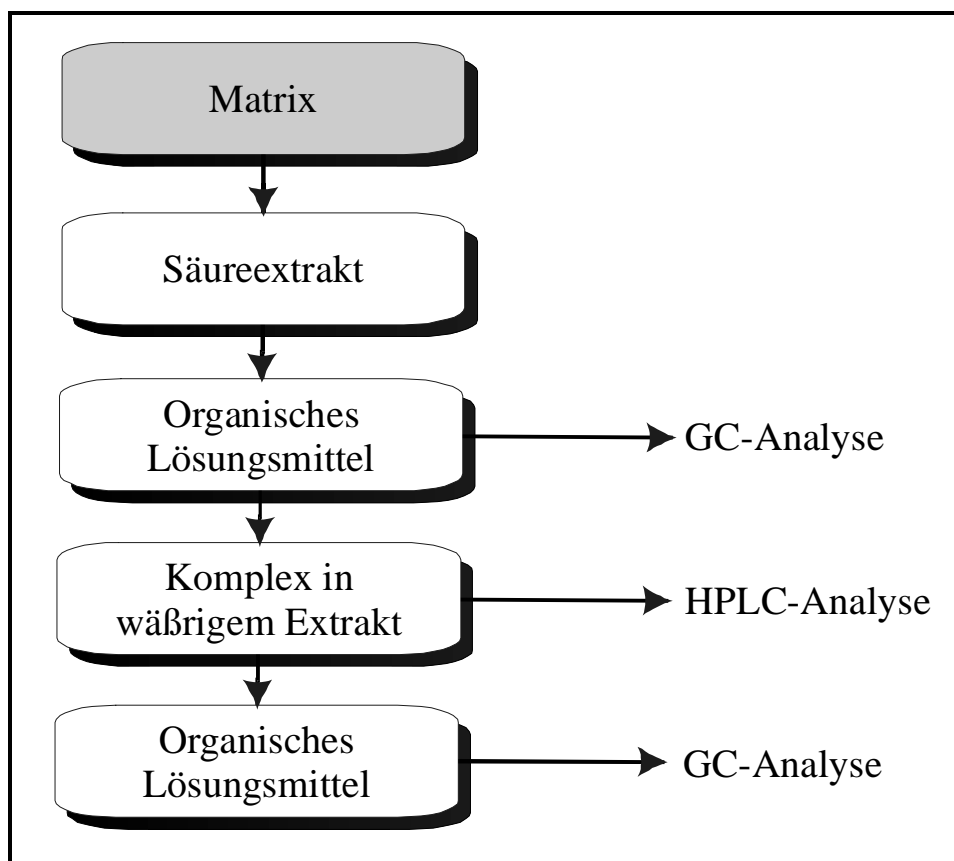


Abbildung 7: Prinzip der klassischen Extraktionsfolgen für die Isolierung von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen von der Matrix.

Der organische Extrakt kann bereits auf Organoquecksilberverbindungen untersucht werden [210, 211]. Zur Abtrennung der hochmolekularen Fraktion, die die Trennsäule besonders belastet, kann der Extrakt vor der Injektion durch eine Gelpermeationssäule vorgereinigt werden [212]. In der Regel schließen sich jedoch noch weitere Extraktionsschritte zur Aufreinigung und Konzentrierung der Analyten an. Dafür sind Extraktionen mit schwefelhaltigen Komplexbildnern wie Cystein [213] oder Natriumthiosulfat [34, 209, 214], die durch die Bildung stabiler wasserlöslicher Komplexe eine Überführung in ein wäßriges System erlauben, am gebräuchlichsten. Erfolgt die anschließende Analyse mit einer HPLC-Methode, so kann der erhaltene wäßrige Extrakt eingesetzt werden. Für GC-Analysen muß sich noch eine erneute Überführung in ein organisches Lösungsmittel nach Freisetzung der quecksilberorganischen Verbindungen aus den Komplexen z.B. durch Zusatz von Salzsäure anschließen [205].

Im Laufe der Zeit wurden viele Modifikationen der dargestellten Extraktionssequenz entwickelt. So können durch Zusatz von KBr [209], CuBr_2 [215], HI [216] oder KI [209] statt der Chloride auch die lipophileren Bromide bzw. Iodide gebildet werden. Dies verbessert die Überführung aus den wäßrigen in die organischen Phasen. Des weiteren können statt der flüssig/flüssig-Extraktionen auch Festphasenextraktionen zum Einsatz kommen. Hierfür wurden sowohl Ionenaustauscher [217, 218, 219] als auch festphasengebundene Dithiocarbamate [220] erfolgreich eingesetzt. Da bei derartigen Verfahren die zu bestimmenden quecksilberorganischen Verbindungen z.T. nicht als Gruppe, sondern einzeln isoliert werden, können in den Eluaten die Gehalte der jeweiligen Species mit den Methoden der Gesamtquecksilberanalytik bestimmt werden.

Des weiteren läßt sich der Extraktionssequenz ein schonender Aufschluß vorschalten. Hierbei hat sich für die Untersuchung von Fischproben insbesondere die Behandlung mit konzentrierten Laugen bewährt [221, 222, 223]. Auch Tetramethylammoniumhydroxid wurde erfolgreich eingesetzt [34].

Im Rahmen der Probenvorbereitung kann eine Derivatisierung der Monoorganoquecksilber(II)verbindungen zu Diorganylen integriert werden, die sich bei GC-Analysen durch ein wesentlich besseres chromatographisches Verhalten als die Monoorganoquecksilber(II)halogenide auszeichnen. Besonders elegant sind Verfahren, bei denen die Alkylierungsreaktion im wäßrigen Milieu erfolgt. Als Derivatisierungsreagenzien werden hierzu das häufig verwendete $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ [224, 225, 226] oder auch $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ [227, 228] eingesetzt. Alternativ können andere Alkylierungsreaktionen wie die Umsetzung mit Grignard-Reagenzien durchgeführt werden [220, 227, 229]. Diese Derivatisierungen sind allerdings nur in einem

wasserfreien organischen Lösungsmittel durchführbar, so daß die Prozedur wesentlich aufwendiger ist. Ferner können die quecksilberorganischen Species durch die Derivatisierung mit NaBH_4 im wäßrigen Medium in die Hydride überführt und in dieser Form chromatographiert werden [230, 231].

Neben den naßchemischen Extraktionsverfahren lassen sich die bei der Derivatisierung gebildeten leichtflüchtigen Verbindungen mit der „Purge and Trap“-Methode abtrennen und anreichern [225, 230, 232]. Dazu werden sie mit einem inerten Gasstrom aus der Probe verflüchtigt und anschließend z.B. in einer Kühlfalle fokussiert. Abgesehen von der hohen Anreicherung ist bei diesem Verfahren insbesondere die effektive Abtrennung störender Matrixbestandteile von Vorteil.

Für die Abtrennung quecksilberorganischer Verbindungen läßt sich ferner ihre Wasserdampflichkeit ausnutzen. Dazu werden die Quecksilberorganyle aus den unterschiedlichsten Proben durch eine Wasserdampfdestillation abgetrennt. Das Destillat kann dann durch anschließende Extraktionsschritte gereinigt und schließlich vermessen werden. Das Verfahren zeichnet sich neben einem hohen Probendurchsatz durch sehr gute Wiederfindungsraten aus und wird in der Praxis häufig eingesetzt [233, 234, 235, 236, 237, 238, 239]. In neuerer Zeit wird die Eignung der Wasserdampfdestillation allerdings in Frage gestellt, da die Bildung von Methylquecksilber(II) während der Destillation beobachtet wurde [240, 241]. Dies kann zu erheblichen Fehlbefunden insbesondere bei der Bestimmung in Sedimenten führen. Bei ihnen wurde durch Traceruntersuchungen ein Überbefund von 80% festgestellt [241].

Die meisten dargestellten Verfahren zur Abtrennung von quecksilberorganischen Verbindungen von der Matrix liefern zwar für die Monoalkylquecksilber(II)verbindungen gute Ergebnisse, sie sind aber für andere organische Quecksilberspezies ungeeignet. So werden durch Säuren die Dialkylquecksilberverbindungen zu den Monoalkylquecksilberverbindungen abgebaut und andere Verbindungen, wie z.B. die Alkoxyethylquecksilberchloride, zersetzen sich unter Bildung von anorganischen Quecksilbersalzen [153]. Die Dialkylquecksilberverbindungen können in einem vorgeschalteten Extraktionsschritt mit einem organischen Lösungsmittel abgetrennt und separat analysiert werden, wodurch die Analyse allerdings aufwendiger wird [242].

Will man auch andere quecksilberorganische Verbindungen als Methylquecksilber(II) bestimmen, so muß eine schonendere Abtrennung von der Matrix erfolgen. Sie gelingt z.B. mit schlechten Wiederfindungsraten durch Auslaugen der Probe mit einer wäßrigen NaI -Lösung [243]. Des weiteren läßt sich die Bildung lipophiler Komplexe ausnutzen. Als Liganden für die

Abtrennung quecksilberorganischer Verbindungen aus wäßrigen Systemen wurden vor allem Dithiocarbamate [244, 245] und Dithizon [246] eingesetzt. Aber auch für die Isolierung aus festen Proben kann die Komplexbildung angewendet werden. So gelingt sie durch Extraktion mit Dithizon in Chloroform in Gegenwart eines Citratpuffers pH 2 [34, 247].

2.5.3.1.2. Extraktion mit überkritischen Fluiden (SFE)

Alternativ zu den beschriebenen naßchemischen Extraktionstechniken kann auch die *Extraktion mit überkritischen Fluiden* (vgl. Phasendiagramm in Abbildung 8) (*Supercritical Fluid Extraktion* - SFE), die in den vergangenen Jahren vermehrt in der Umweltanalytik eingesetzt wird, zur Isolierung quecksilberorganischer Verbindungen von der Matrix angewendet werden [248, 249, 250, 251, 252].

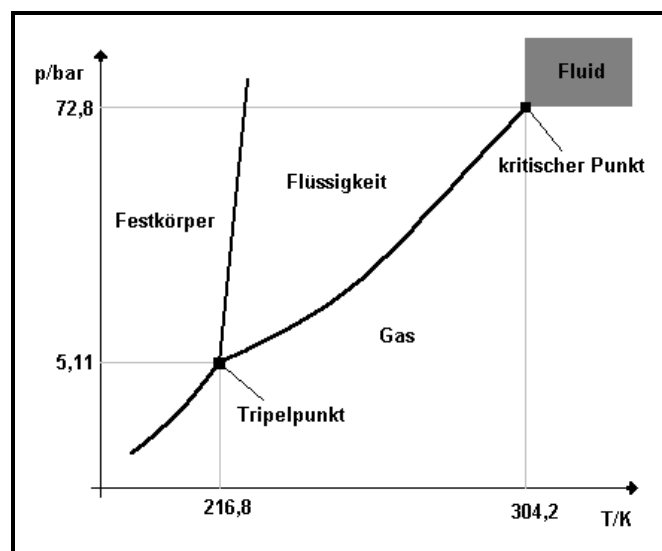


Abbildung 8: Phasendiagramm von Kohlendioxid.

Überkritische Fluide zeichnen sich gegenüber Flüssigkeiten durch verschiedene, für den Extraktionsprozeß günstigere physikalische Eigenschaften aus, die zwischen denen von Gasen und Flüssigkeiten stehen (vgl. Tabelle 7). Sie weisen eine mit Gasen vergleichbare geringe Viskosität und wesentlich höhere Diffusionskoeffizienten als Flüssigkeiten auf, so daß Extraktionen mit überkritischen Fluiden schneller verlaufen als mit Flüssigkeiten. Ebenso wie Flüssigkeiten besitzen sie Löseeigenschaften und können daher im Gegensatz zu Gasen Analyten aufnehmen. Die Lösefähigkeit ist abhängig von der Dichte, so daß durch geeignete Wahl von

Druck und Temperatur die Extraktionskraft des überkritischen Fluids variiert und an das Extraktionsproblem angepaßt werden kann.

Tabelle 7: Vergleich physikalischer Daten von Gas, Flüssigkeit und überkritischem Fluid (Werte nach [253]).

	Gas	überkritisches Fluid	Flüssigkeit
$\frac{\text{Dichte}}{g / cm^3}$	10^{-3}	0,4 - 0,9	0,8 - 1,4
$\frac{\text{Viskosität}}{g/cm \cdot s}$	10^{-4}	$3 \cdot 10^{-4} - 9 \cdot 10^{-4}$	10^{-2}
$\frac{\text{Diffusionskoeffizient}}{cm^2 / s}$	10^{-1}	$10^{-3} - 10^{-4}$	10^{-5}

Daten für Gas und Flüssigkeit bei 1 bar und 25°C, für überkritische Fluide bei T_{kr} und $p=4p_{kr}$

Prinzipiell können alle Verbindungen in der SFE als überkritische Fluide eingesetzt werden. In der Praxis ist die Auswahl jedoch aufgrund der kritischen Konstanten, chemischen Inertheit, Giftigkeit sowie der Lösungseigenschaften stark eingeschränkt. Einen Überblick über die kritischen Konstanten einiger Verbindungen gibt Tabelle 8.

Tabelle 8: Kritische Konstanten einiger überkritischer Fluide [248].

Fluid	kritische Temperatur [°C]	Kritischer Druck [bar]
CO ₂	31,1	72
N ₂ O	36,5	70,6
He	-268	2,2
Xe	17	56,9
H ₂ O	374,2	214,8
NH ₃	132,5	109,8
C ₃ H ₈	96,7	42,4
Toluol	319	41,1
CH ₃ OH	239	78,9
Diethylether	193,6	63,8

Von überragender Bedeutung in der SFE ist die Verwendung von Kohlendioxid, da es sich neben günstigen kritischen Konstanten durch chemische Inertheit, geringe Giftigkeit, gute Po-

larisierbarkeit sowie niedrige Kosten auszeichnet. Während für unpolare Analyten gute Extraktionsergebnisse mit reinem überkritischem Kohlendioxid erzielt werden, reicht für polare Substanzen deren Löslichkeit nicht aus. Ein Ausweichen auf polarere überkritische Fluide ist jedoch aufgrund des Mangels an geeigneten Alternativen nicht möglich. Eine Lösung, die zumindest für mittelpolare Verbindungen gute Extraktionsergebnisse liefert, ist der Zusatz von polaren Kosolvenzien („Modifiern“). Neben der Erhöhung der Löslichkeit des Analyten kann der Modifier zudem durch Wechselwirkung mit den entsprechenden aktiven Stellen dessen Desorption von der Matrix verbessern.

Anlagen zur Durchführung von Extraktionen mit überkritischen Fluiden bestehen aus drei Teileinheiten:

- Pumpensystem zur Generierung des überkritischen Fluids
- Extraktionskammer
- Restriktionseinheit

Die kritische Komponente ist dabei die Restriktionseinheit, in der das überkritische Fluid auf Normaldruck expandiert und der gelöste Analyt abgetrennt wird. Dabei kann der Analyt entweder durch Einleiten des expandierten Fluids in ein Lösungsmittel oder durch Adsorption an einer Festphase und anschließende Elution abgetrennt werden. Der Aufbau einer kommerziellen SFE-Apparatur ist in Abbildung 9 dargestellt.

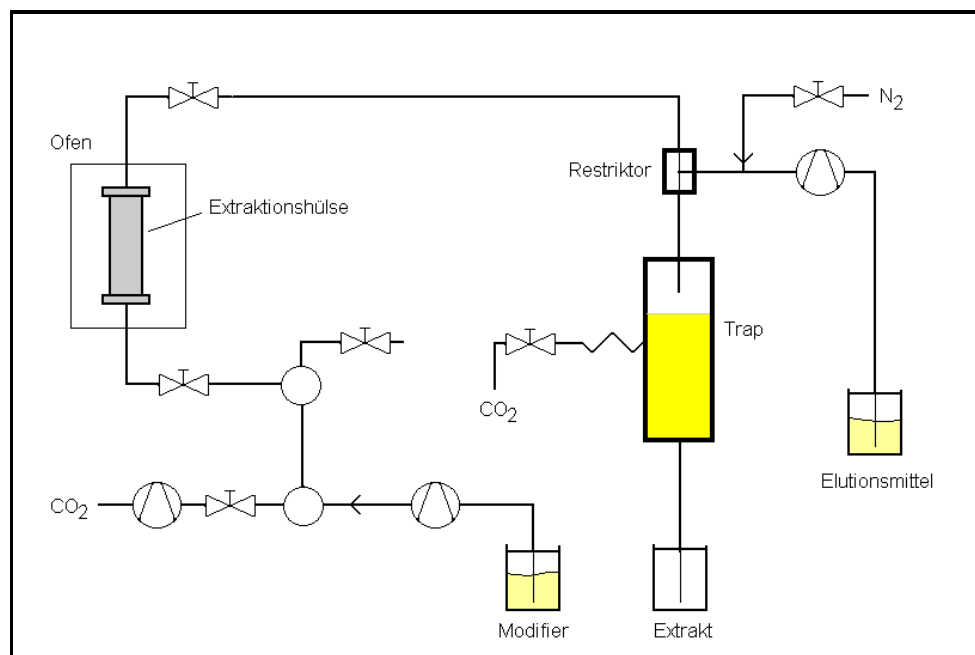


Abbildung 9: Flußdiagramm der SFE-Apparatur „Prep-Master“ der Firma Suprex.

Gegenüber klassischen Extraktionsverfahren weist die SFE verschiedene Vorteile auf:

- Kurze Extraktionszeiten
- Minimierung der eingesetzten Lösungsmittelmengen (Kosten- und Abfallreduzierung)
- Sehr schonendes Verfahren
- Sehr leichte Entfernbarkeit des Lösungsmittels (Entspannung)
- Leichte Automatisierbarkeit

Diesen Vorteilen stehen eine hohe Matrixempfindlichkeit sowie eine Vielzahl von Einflußparametern (Zusammensetzung des überkritischen Fluids, Extraktionsdruck und -temperatur, dynamische und statische Extraktionszeiten, Flußraten) gegenüber, die eine aufwendige Optimierung des Systems erfordern. Zudem treten an den Restriktoren häufig Probleme auf, die z.B. durch Verstopfungen hervorgerufen werden.

Die SFE hat sich inzwischen in der Analytik organischer Schadstoffe etabliert. So wurden zahlreiche Untersuchungen zur Isolierung von PAHs [254, 255, 256, 257, 258], PCBs [259, 260], DDT [261, 262] und Dioxinen [263] durchgeführt. Auch für einige umweltrelevante metallorganische Verbindungen wie Blei- [264] und Zinnorganyle [265, 266, 267, 268, 269] wurde die SFE erfolgreich angewendet.

Für quecksilberorganische Verbindungen sind in neuerer Zeit ebenfalls Untersuchungen zur Eignung der SFE in der Probenvorbereitung durchgeführt worden. Neben Modellsystemen wie Cellulosefiltern [270, 271] wurden auch reale Fisch- [272, 273], Pflanzen- [274] und Sedimentproben [275] erfolgreich extrahiert, wobei sowohl reines Kohlendioxid [272] als auch mit Methanol [270] oder Sterainsäure [273] modifiziertes Kohlendioxid als überkritisches Fluid zum Einsatz kamen. Dabei wurde festgestellt, daß sich die Quecksilberdiorganyle relativ einfach mit überkritischem Kohlendioxid extrahieren lassen, während die Extraktion der polareren Monoorganyle aufgrund ihrer stärkeren Bindung an die Matrix erschwert ist. Es werden verschiedene Strategien vorgeschlagen, diese Verbindungen zu mobilisieren. Eine Möglichkeit besteht in der Vorbehandlung des Probenguts mit Salzsäure [273]. Dadurch wird die Desorption von der Matrix begünstigt und das lipophile Methylquecksilber(II)chlorid gebildet, welches anschließend in der SFE extrahiert werden kann. Eine andere Variante basiert auf der Bildung geeigneter lipophiler Komplexe. Hier haben sich fluorierte Dithiocarbamate wie Lithiumbis(trifluoroethyl)dithiocarbamat [270, 274] aber auch Kronenether [271] als geeignet herausgestellt haben. Auf diese Weise lassen sich auch anorganische Quecksilber(II)salze extrahieren. Im Vergleich mit den klassischen Extraktionssequenzen liefert die SFE stärker mit Matrixbestandteilen verunreinigte Extrakte, so daß eine weitere Aufreinigung notwendig ist [272, 276].

Mittels der SFE läßt sich somit lediglich der erste Extraktionsschritt der klassischen Extraktionssequenzen - die Abtrennung von der Matrix - ersetzen. Ob dies den hohen apparativen Aufwand sowie die aufwendige Optimierungsarbeit rechtfertigt, erscheint fraglich. Dies um so mehr, da auch in der SFE ähnlich wie bei der Wasserdampfdestillation unter bestimmten Bedingungen die Bildung von Methylquecksilber(II) während der Extraktion beobachtet wurde [275].

Mit der SFE verwandt ist die vor ca. 3 Jahren eingeführte *beschleunigte Lösungsmittel-extraktion* (Accelerated Solvent Extraction -ASE), bei der das Probengut statisch mit heißen Lösungsmitteln extrahiert wird [277, 278]. Üblicherweise werden Temperaturen um 100°C und Drücke bis 200 bar eingesetzt.

Der erhöhte Druck dient lediglich dazu, das Lösungsmittel in der flüssigen Phase zu halten und hat auf das Extraktionsergebnis praktisch keinen Einfluß [279]. Aufgrund der erhöhten Temperatur lassen sich die Extraktionszeiten gegenüber den klassischen Soxhlett-Extraktionen deutlich reduzieren, da die Temperatursteigerung mit einer Erhöhung der Diffusionskoeffizienten verbunden ist. Gegenüber der SFE zeichnet sich die ASE durch eine geringe Matrixempfindlichkeit und einfache Übertragung der klassischen Extraktionen auf die neue Technik ohne hohen Optimierungsaufwand aus. Der erhaltene Extrakt hat jedoch ein größeres Volumen und muß in der Regel aufkonzentriert werden.

Für die Bestimmung quecksilberorganischer Verbindungen wurde die ASE bisher noch nicht eingesetzt. Aufgrund der verwendeten hohen Temperaturen ist zu erwarten, daß nur die relativ stabilen Alkylquecksilber(II)verbindungen befriedigende Extraktionsergebnisse liefern, während die thermolabileren Species durch die Extraktionsbedingungen zersetzt werden. Zudem müßte abgeklärt werden, ob es aufgrund der hohen Temperaturen ähnlich wie bei der in Kapitel 2.5.3.1.1 beschriebenen Wasserdampfdestillation zur Bildung von Methylquecksilber(II) während des Extraktionsprozesses kommt. Hierzu eignen sich entsprechende Tracerstudien.

2.5.3.2. Trennung und Detektion quecksilberorganischer Verbindungen

Die verschiedenen beschriebenen Probenvorbereitungstechniken isolieren die quecksilberorganischen Verbindungen in der Regel als Gruppe aus der Probe. Zur zweifelsfreien Identifizierung einer bestimmten Species ist anschließend eine chromatographische Trennung, möglichst mit on-line gekoppelter Detektion erforderlich. Dazu wurden diverse gekoppelte chromatographische Systeme entwickelt, bei denen vor allem die *Gaschromatographie* (GC) sowie die *Hochdruckflüssigchromatographie* (High Performance Liquid Chromatography - HPLC) in Kopplung mit geeigneten Detektoren eingesetzt werden.

2.5.3.2.1. Bestimmung nach gaschromatographischer Trennung

In den meisten Arbeiten zur Bestimmung quecksilberorganischer Verbindungen wird die GC als Trennprinzip eingesetzt und mit verschiedenen Detektoren kombiniert. Besonders häufig wurde in der Vergangenheit der *Elektroneneinfang-Detektor* (Electron Capture Detector - ECD) verwendet, mit dem die als Halogenide chromatographierten Monoorganoquecksilber(II)verbindungen empfindlich detektiert werden können [205, 207, 280, 281, 282]. Die Proben müssen allerdings hoch aufgereinigt werden, da Matrixbestandteile den Nachweis stören. Zudem können Quecksilberdiorganyle nicht nachgewiesen werden, da sie im ECD ein sehr schlechtes Ansprechverhalten zeigen.

Die GC läßt sich relativ einfach mit *massenspektroskopischen Detektoren* koppeln. Solche Systeme sind insbesondere für die Analytik unterschiedlichster organischer Substanzen von großer Bedeutung, da die erhaltenen Massenspektren weitreichende Strukturinformationen enthalten. Vor allem durch die Einführung der relativ preisgünstigen *Ioneneinfang-Massenspektrometers* (ion trap detector ITD) für die GC haben derartige Systeme inzwischen einen hohen Verbreitungsgrad. Für die Quecksilberspeziationsanalytik wurden sowohl *einfache MS-Systeme* [283, 284], *Ion-Trap-MS* [285] und vor allem in neuerer Zeit die *ICP-MS* [132, 188, 226, 286, 287, 288] als Detektoren für die GC eingesetzt. Ihre Verwendung ist insbesondere im Zusammenhang mit Tracerstudien sinnvoll, da auch stabile Isotope eingesetzt werden können.

Von großer Bedeutung sind ferner Kopplungen mit den auch in der Elementanalytik häufig eingesetzten elementspezifischen *AAS*-Geräten [223, 289, 290, 291] und auch mit *AFS* - Detektoren [225, 232, 292, 293]. Neben einer hohen Nachweisstärke dieser Systeme zeichnen

sie sich durch die elementspezifische Detektion und eine einfache Realisierung der Kopplung aus. Gleiches gilt für den AES-Detektor, dem allerdings ein relativ aufwendiges *mikrowelleninduziertes Plasma* (MIP) [212, 220, 229, 294, 293] als Anregungsquelle vorgeschaltet werden muß. Wie die massenspektroskopischen Methoden ermöglicht die AES aber die Mitbestimmung diverser Elemente.

Bei Anwendung der GC als Trennprinzip für quecksilberorganische Verbindungen werden vielfach Probleme mit der Chromatographie beschrieben [295, 296, 297]. Im Gegensatz zu den Diorganyle, die gut zu trennende, scharfe Signale liefern, werden bei der chromatographischen Trennung der Monoorganoquecksilber(II)verbindungen kleine, breite und stark tailende Signale erhalten. Dies wird darauf zurückgeführt, daß die nicht abgesättigten Quecksilberspezies mit aktiven Stellen der stationären Phase in Wechselwirkung treten. Zur Verbesserung der Trennleistung wird von vielen Autoren eine Konditionierung der Trennsäule angewendet, bei der HgCl_2 -Lösungen mehrfach in hohen Konzentrationen injiziert werden, um die aktiven Stellen auf der Trennsäule abzusättigen [295, 296, 297]. Das Konditionieren ist aufwendig und muß in regelmäßigen Abständen wiederholt werden. Zudem ist eine derartige Vorgehensweise aus spurenanalytischer Sicht äußerst fragwürdig, da große Mengen des zu bestimmenden Elements in das System eingetragen werden. Bei modernen Kapillarsäulen kann auf eine derartige Konditionierungsprozedur meist verzichtet werden. Insbesondere mit Phasen hoher Schichtdicke wurden gute Erfahrungen gemacht [212, 282, 297, 298]. Eine oft angewendete Strategie zur Umgehung der beschriebenen Problematik stellt die Derivatisierung der Monoorganoquecksilber(II)verbindungen zu Diorganyle oder Hydriden dar (vgl Kapitel 2.5.3.1.1). Eine derartige Vorgehensweise ist allerdings bei Verwendung eines ECD-Detektors nicht möglich, da die gebildeten Verbindungen ein schlechtes Ansprechverhalten zeigen. Zudem ist sie relativ aufwendig.

Neben den beschriebenen chromatographischen Problemen können bei der gaschromatographischen Auftrennung aufgrund der Thermolabilität der quecksilberorganischen Verbindungen Schwierigkeiten auftreten. Z.B. wurde eine thermische Zersetzung der Organyle im GC-Injektor beobachtet [299]. Sollen neben den relativ stabilen Alkylquecksilber(II)verbindungen noch andere Spezies bestimmt werden, ist aufgrund ihrer höheren Thermolabilität außerdem verstärkt mit einem Zerfall während der Chromatographie zu rechnen.

2.5.3.2.2. Bestimmung nach flüssigchromatographischer Trennung

Die bei der GC beschriebenen Probleme mit der Chromatographie treten bei der HPLC nicht auf, so daß in den vergangenen Jahren diese Trenntechnik verstärkt für die Bestimmung quecksilberorganischer Verbindungen eingesetzt wurde. Als stationäre Phasen finden lipophilisierte Kieselgele - vor allem C18-Phasen - Verwendung. Die Wechselwirkung zwischen der stationären Phase und den Quecksilberorganyle ist allerdings nur gering, so daß allein keine ausreichende Trennung erzielt wird. Zur Verstärkung der Wechselwirkung mit der stationären Phase werden die Quecksilberorganyle durch ein Ionenpaarreagenz - z.B. 2-Mercaptoethanol [122, 300, 301], Cystein [302], Ammoniumpentasulfonat [303] oder NaBr [304] - zu lipophileren Molekülen umgesetzt. Eine andere Möglichkeit besteht in der Bildung von stabilen lipophilen Komplexen der Monoorganoquecksilber(II)verbindungen während der Probenvorbereitung und anschließender Flüssigchromatographie. Dazu wurden sowohl Dithizon [305, 306] als auch Dithiocarbamate [307, 308] erfolgreich eingesetzt. Auf diese Weise lassen sich auch komplexe Gemische quecksilberorganischer Verbindungen trennen, wobei neben den üblicherweise mit HPLC-Techniken detektierten Monoorganoquecksilber(II)verbindungen auch die Diorganyle bestimmt werden können [309]. Die Trennleistung der HPLC ist aber deutlich schlechter als die der GC, so daß schlechtere Nachweisgrenzen erhalten werden. Ihr wesentlicher Vorteil besteht in der unproblematischen Chromatographie, die auch eine problemlose Bestimmung thermolabiler Species wie den Alkoxyethylquecksilber(II)verbindungen erlaubt.

Als Detektoren finden typische HPLC-Detektoren wie der *UV*- [122, 300, 306, 307] oder *ECD-Detektor* [310, 311] Verwendung, die sich durch eine einfache Kopplung und gute Verfügbarkeit auszeichnen. Da es aber unspezifische Detektoren sind, kann es bei der Untersuchung realer Proben zu Problemen bei der Auswertung der Signale kommen. Es wurden daher verschiedene gekoppelte Systeme mit elementspezifischen Detektoren wie der *AAS* [302, 305, 312, 313, 314, 315], *AES* [316, 317] und der *AFS* [34, 301] entwickelt. Im Vergleich mit den entsprechenden Kopplungen der Gaschromatographie sind sie wesentlich aufwendiger und störanfälliger. Als Beispiel ist in Abbildung 10 die komplizierte Kopplung der HPLC mit einem *AFS*-Detektor dargestellt. Die entsprechende Kopplung bei der GC läßt sich einfach durch eine der Chromatographie nachgeschaltete Pyrolyse der quecksilberorganischen Verbindungen in einem Röhrenofen und Messung des gebildeten Hg(0) realisieren.

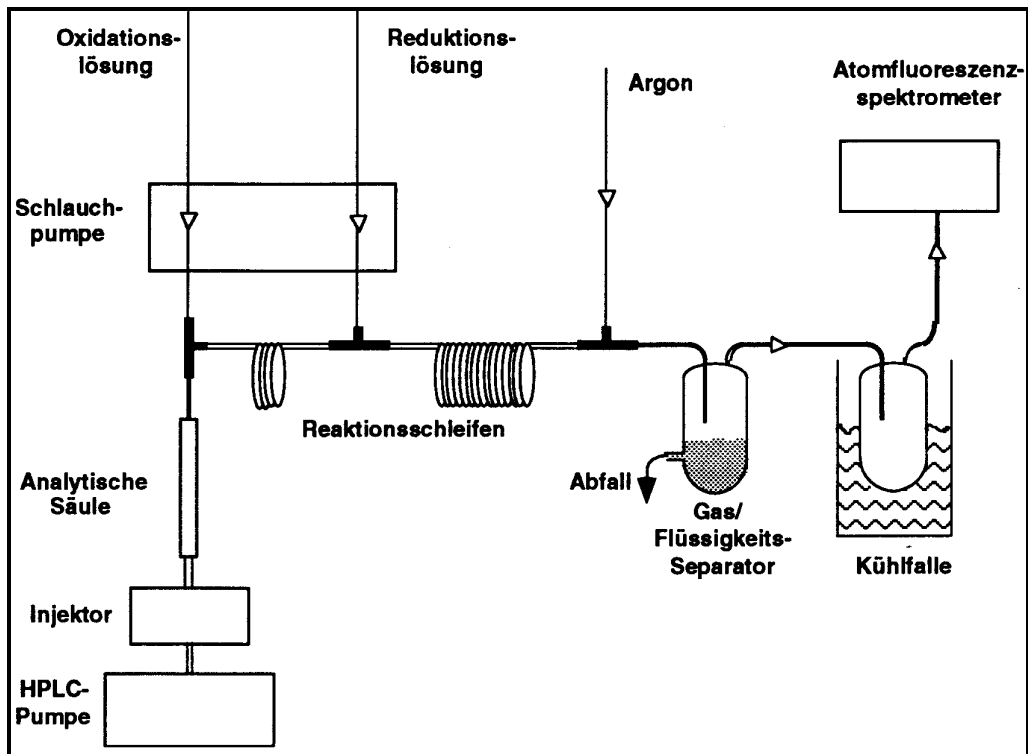


Abbildung 10: Aufbau einer Kopplung der HPLC mit einem AFS [34].

In der Vergangenheit waren Kopplungen der HPLC mit Massenspektrometern aufgrund der hohen Lösungsmittelfrachten ebenfalls äußerst aufwendig und stör anfällig. Inzwischen wurden aber deutlich verbesserte Interfacevarianten entwickelt, deren prinzipielle Arbeitsweise in Abbildung 11 schematisch dargestellt ist [318].

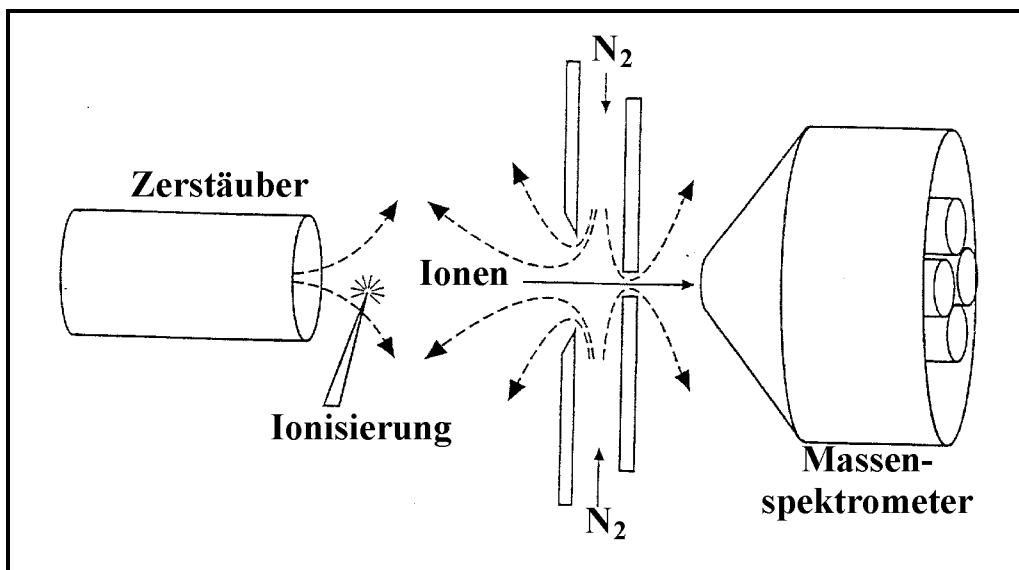


Abbildung 11: Aufbau eines modernen LC-MS-Interfaces [319]

Der Eluent wird nach der Trennsäule zerstäubt und bei Atmosphärendruck ionisiert. Das geladene Aerosol wird in einem elektrischen Feld durch einen Stickstoffgegenstrom geleitet, in dem das Lösungsmittel aus den Tröpfchen verdampft. Aufgrund der zunehmenden Ladungsdichte in den Tröpfchen während des Eintrocknens kommt es zur „Explosion“ des Tröpfchens und es bilden sich wesentlich kleinere Einheiten. Dadurch wird ein schnelles Eintrocknen der Probe erreicht. In das Massenspektrometer gelangen neben dem Stickstoff nur ionisierte Bestandteile der Probe, die durch das elektrische Feld in das Massenspektrometer gelenkt werden. Derartige Systeme, die in der biochemischen Analytik von großem Interesse sind, haben in der Quecksilberspeziesanalytik keine Bedeutung.

Im Gegensatz dazu ist die Kopplung der HPLC mit einem ICP-MS, die sich relativ einfach realisieren läßt, insbesondere für Traceruntersuchungen mit stabilen Isotopen bedeutungsvoll [303, 320, 321]. Solche Systeme sind aber sowohl in Anschaffung als auch in Betrieb sehr kostspielig, so daß ihr Einsatz nur in Ausnahmefällen gerechtfertigt ist.

2.5.3.2.3. Andere Trennmethode

Neben den beiden dominierenden Trennprinzipien werden auch andere chromatographische Techniken für die Separierung quecksilberorganischer Verbindungen angewendet. Vor allem in der Frühzeit der Quecksilberspeziesanalytik wurde die *Dünnschichtchromatographie* (DC) eingesetzt. Die Detektion erfolgte entweder durch Anfärbung mit Sprühreagenzien oder nach Aufschluß der quecksilberhaltigen Bereiche mit der CVAAS [322, 323, 324]. Wesentlich eleganter ist die Trennung mit der *Ionenchromatographie* (IC), die sich auf analoge Weise wie die eng verwandte HPLC mit elementspezifischen Detektoren koppeln läßt. So wurde die erfolgreiche Trennung der ionischen quecksilberorganischen Species Hg^{2+} , CH_3Hg^+ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$ mit on-line AAS-Detektion beschrieben [325]. Des Weiteren wurde die *Kapillarelektrophorese* mit UV-Detektion erfolgreich eingesetzt, wobei die verschiedenen untersuchten quecksilberorganischen Verbindungen in Form der Dithizonkomplexe getrennt und detektiert wurden [326].

Weitgehend unbeachtet blieb bisher die *Chromatographie mit überkritischen Gasen* (SFC - Supercritical Fluid Chromatography) [250, 327, 328, 329]. Lediglich *Carey et al* beschreiben ihre Anwendung in Kombination mit einem ICP-MS. Ihre Untersuchungen beschränken sich allerdings auf Standardlösungen von Diethylquecksilber [330].

Bei der SFC werden statt Gasen wie in der GC oder Flüssigkeiten wie in der HPLC überkritische Fluide als mobile Phasen eingesetzt. Deren physikalische Eigenschaften, die bereits in Kapitel 2.5.3.1.2 beschrieben wurden, liegen zwischen denen der Gase und Flüssigkeiten. So weisen sie deutlich höhere Diffusionskoeffizienten als Flüssigkeiten auf, so daß eine im Vergleich zur HPLC höhere Trennleistung resultiert. Die Trennleistung der GC wird allerdings in der Regel nicht erreicht. Es können sowohl gepackte als auch Kapillarsäulen, deren Innendurchmesser aufgrund der gegenüber Gasen geringeren Diffusionskoeffizienten mit 50 bzw. 100 µm niedriger als bei GC-Säulen liegt, verwendet werden. Im Gegensatz zu Gasen weisen überkritische Fluide Lösungseigenschaften auf, wobei das Lösevermögen von der gewählten Dichte abhängig ist. Die Chromatographie kann daher im Vergleich zur GC bei moderaten Temperaturen durchgeführt werden.

Aufgrund der beschriebenen Eigenschaften ist die SFC zwischen GC und HPLC anzusiedeln. Die Vorteile der SFC liegen neben der relativ geringen thermischen Beanspruchung der Analyte insbesondere in der hohen Variabilität der chromatographischen Parameter (Temperatur, Druck, Zusammensetzung der mobilen Phase) und der Möglichkeit, alle in der GC und HPLC verwendeten Detektoren einsetzen zu können. Hauptsächlich wird der universelle Flammen-Ionisations-Detektor (FID) angewendet.

Die SFC wird insbesondere für die Analyse von Verbindungen, die für GC-Trennungen einen zu geringen Dampfdruck besitzen und von keinem HPLC-Detektor befriedigend nachgewiesen werden können, eingesetzt. Ein Hauptanwendungsgebiet ist die Trennung thermolabiler Verbindungen mit ausreichender Löslichkeit in einem geeigneten überkritischen Fluid.

Als solches wird wie bei der SFE fast ausschließlich Kohlendioxid eingesetzt, da es sich durch günstige kritische Konstanten (vgl. Tabelle 8), Inertheit, geringe Giftigkeit, gute Polarisierbarkeit, einen niedrigen Preis und gute Kompatibilität mit den meisten Detektoren auszeichnet. Ähnlich gute Eigenschaften weist Xenon auf, das allerdings sehr teuer ist und daher nur in Sonderfällen wie bei der Verwendung eines IR-Detektors [331, 332] eingesetzt wird.

Für unpolare Verbindungen werden mit überkritischem Kohlendioxid gute Chromatographiergebnisse erzielt. Für polarere Substanzen sind die Ergebnisse aufgrund der schlechten Löslichkeit in überkritischem Kohlendioxid und der verstärkten Wechselwirkung mit aktiven Stellen auf der Trennsäule wesentlich unbefriedigender. Um diese Verbindungen dennoch mit SFC untersuchen zu können, muß die Polarität des überkritischen Fluids erhöht werden. Dies kann im Prinzip durch Verwendung einer anderen mobilen Phase erreicht werden. Es ist allerdings kein polares überkritisches Fluid mit ähnlich günstigen Eigenschaften wie Kohlendioxid bekannt.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Variation der Zusammensetzung des überkritischen Fluids. So kann man dem überkritischen Kohlendioxid ein polares Kosolvents („Modifier“) zumischen und dadurch die Polarität erhöhen. Kohlendioxid/Modifier-Gemische werden kommerziell in Stahlflaschen angeboten, bei denen allerdings Entmischungen des binären Fluids auftreten, was zu schlecht reproduzierbaren Ergebnissen führt [327].

Es ist daher vorzuziehen, das binäre Fluid in der chromatographischen Anlage zu generieren, zumal dadurch eine höhere Flexibilität bei der Auswahl und Konzentration des eingesetzten Modifiers möglich ist. Für Systeme mit gepackten Säulen läßt sich ähnlich wie bei HPLC-Systemen [333] der Modifier durch eine separate Pumpe über eine Mischkammer in den Eluentenstrom einspeisen [334, 335, 336, 337]. Für Kapillar-Säulen konnte eine derartige gradientenfähige zwei-Pumpen-Technik bisher nur dadurch realisiert werden, daß nach der Mischung der Komponenten in einer Mischkammer ein Split eingeführt wird, über den weniger als 1% auf die Trennsäule gegeben wird [338]. Die Druckregelung erfolgt durch eine entsprechende Einheit am Split. Der Vorteil des Systems ist in der Gradientenfähigkeit zu sehen, wobei sowohl die großen Mengen, die über den Split abgeführt werden, als auch der sehr aufwendige Aufbau nachteilig sind.

Etwas einfacher gelingt die Herstellung des binären Fluids durch die Verwendung einer pneumatischen Pumpe, die den Modifier in den Kohlendioxidstrom einspeist und über den Druck der für den Transport des Kohlendioxids verwendeten Spritzenkolbenpumpe betrieben wird [339, 340]. Das System ist aber nicht gradientenfähig.

Wesentlich einfacher ist der on-line Einsatz von Sättigern, in denen das überkritische Kohlendioxid den Modifier bis zur Gleichgewichtskonzentration löst [341, 342, 343]. Die Reproduzierbarkeit dieser Systeme ist jedoch nicht gut. Zudem sind die Sättiger sehr schnell erschöpft und müssen wieder mit Modifier beladen werden, was zu hohen Ausfallzeiten der Chromatographie führt.

Des weiteren ist es möglich, das Kohlendioxid/Modifier-Gemisch in einer Spritzkolbenpumpe herzustellen, indem zunächst der Modifier vorgelegt und anschließend die gewünschte Menge Kohlendioxid zudosiert wird [344]. Hierbei können aber ebenso wie bei den aus Stahlflaschen entnommenen binären Fluiden Entmischungen auftreten.

Insgesamt weisen alle bisher eingesetzten Systeme zur Generierung von Kohlendioxid/Modifier-Gemischen verschiedene Probleme auf, so daß der Einsatz binärer Fluide in der Kapillar-SFC bis heute problematisch ist.

Für die Trennung der relativ unpolaren quecksilberorganischen Verbindungen stellt die SFC eine interessante Alternative zur GC und HPLC dar. Im Gegensatz zur HPLC ist die Kopplung

mit elementspezifischen Detektoren ähnlich einfach wie bei der GC und es wird eine höhere Trennleistung erzielt. Zudem sind aufgrund der niedrigeren eingesetzten Temperaturen Probleme aufgrund der Thermolabilität der Verbindungen, wie sie bei der GC auftreten, nicht zu erwarten.

In einigen Analysenverfahren wird auf die chromatographische Trennung der Quecksilberspezies verzichtet. So kann, wie bereits in Kapitel 2.5.1 beschrieben, die unterschiedliche Reduktionskraft von SnCl_2 und NaBH_4 ausgenutzt werden. In einem ersten Schritt werden nur anorganische Quecksilber(II)salze mit saurer SnCl_2 -Lösung reduziert und bestimmt. Anschließend wird mit NaBH_4 das organisch gebundene Quecksilber reduziert und getrennt nachgewiesen. Diese Vorgehensweise gestattet aber lediglich eine integrale Bestimmung der vorliegenden organischen Quecksilberspezies.

Des Weiteren kann die Hemmung von Enzymen für den Nachweis ausgenutzt werden. Aber auch bei den hierfür entwickelten elektrochemischen Biosensoren können keine einzelnen Spezies unterschieden werden [345]. Hinzu kommen bei dieser Technik sogar noch Störungen durch Enzymhemmungen, die durch andere Schwermetalle verursacht werden.

2.6. Statistische Methoden zur Beurteilung analytischer Ergebnisse

Die Arbeit des Analytikers darf sich nicht in der Produktion von Meßwerten erschöpfen. Vielmehr muß er den gesamten analytischen Prozeß begleiten, die erhaltenen Ergebnisse kritisch bewerten und in eine der analytischen Fragestellung angepaßten Aussage umsetzen. Statistische Methoden sind wichtige Hilfsmittel zur Charakterisierung von Analysenverfahren und zur objektiven Bewertung von Analyseergebnissen.

2.6.1. Mittelwerte und Fehlerangaben

Wird eine Messung sehr oft durchgeführt (Anzahl der Messungen $n \rightarrow \infty$), so sind die Ergebnisse häufig normalverteilt (Gaußverteilung). Das Maximum dieser Verteilung entspricht dem arithmetischen Mittelwert der Einzelmessungen x_i und wird wie folgt berechnet [346]:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

Liegt eine endliche Zahl von Messungen vor, so stellt das arithmetische Mittel eine Näherung für das Maximum der Normalverteilung dar. Bei wenigen oder stark streuenden Einzelmessungen ist das arithmetische Mittel allerdings zur Charakterisierung einer Meßreihe weniger gut geeignet. Häufig wird daher in solchen Fällen statt dessen der Median (Zentralwert) zur Ergebnisangabe verwendet, da dieser im Gegensatz zum arithmetischen Mittel gegenüber weit abseits liegenden Meßwerten unempfindlich ist. Zur Ermittlung des Medians werden die Meßwerte der Größe nach geordnet, wobei bei einer ungeraden Anzahl Meßwerte das mittlere Glied der Reihe dem Median entspricht. Bei einer geraden Anzahl Meßwerte ist der Median durch das arithmetische Mittel der beiden mittleren Werte gegeben.

Zur Charakterisierung der Schwankung der Meßwerte um den Mittelwert kann bei normalverteilten Daten die Standardabweichung als Streumaß verwendet werden:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Die Standardabweichung entspricht dem Abstand des arithmetischen Mittelwerts vom Wendepunkt der Gaußverteilung. Das Quadrat der Standardabweichung wird als Varianz bezeichnet. Wird die Standardabweichung zur Fehlerangabe verwendet, so liegen 68,3 % der Meßwerte im angegebenen Intervall. In der analytischen Chemie ist allerdings die Angabe einer 95% der Meßwerte umschließenden Schwankungsbreite üblich. Bei der Normalverteilung entspricht dies dem 1,96-fachen der Standardabweichung. Wie der dargestellten Formel zu entnehmen ist, wird die Standardabweichung und damit der anzugebende Fehler mit steigender Anzahl an Meßwerten kleiner. Bei gleichem Meßaufwand läßt sich die Standardabweichung zudem verringern, indem man Parallelbestimmungen durchführt. Die Normalverteilung aus Mittelwerten verläuft spitzer als die entsprechende Kurve aus den Einzelwerten. Bei n_j Parallelbestimmungen ist die Standardabweichung σ_M einer Normalverteilung aus Mittelwerten gegeben durch:

$$s_M = \frac{s}{\sqrt{n_j}}$$

Die Normalverteilung stellt in der Regel eine gute Näherung an die Verteilung der Meßwerte dar, wenn die Anzahl der Meßwerte genügend groß ist. Ist $n \leq 5$, so wird die Verteilung durch die Normalverteilung nur noch unzureichend beschrieben, und es muß die allgemeiner gültige t-Verteilung zugrunde gelegt werden. Das Häufigkeitsmaximum der t-Verteilung entspricht dem der Gaußkurve und der Kurvenverlauf hat die gleiche Form. Die t-Verteilung verläuft allerdings flacher und breiter, Höhe und Breite der Kurve hängen von der Anzahl der Freiheits-

grade f ab. Bei größer werdender Anzahl der Freiheitsgrade verläuft die t -Verteilung zunehmend steiler und geht für $f \rightarrow \infty$ in die Normalverteilung über. Die Streuung der Meßwerte wird bei der t -Verteilung durch das Vertrauensintervall angegeben:

$$D\bar{x} = \frac{t(P, f) \cdot S}{\sqrt{n_j}}$$

Die Zahlenwerte für t in Abhängigkeit vom Wahrscheinlichkeitsniveau P und der Anzahl Freiheitsgrade f können Tabellenwerken entnommen werden [346, 347]. Das Vertrauensintervall ist aufgrund der breiter verlaufenden t -Verteilung größer als das entsprechende Streumaß der Normalverteilung.

Nicht alle Werte sind normalverteilt. Z.B. liegt eine Poissonverteilung vor, wenn die gemessenen Werte aus der Zählung diskreter Größen wie der Zählung von Impulsraten in der Radiochemie oder der Zählung von Röntgenquanten abgeleitet werden. Die Standardabweichung ist dann unabhängig von der Anzahl der Messungen und nur durch den Mittelwert definiert:

$$S = \sqrt{\bar{x}}$$

Die Poisson-Verteilung nähert sich bei größer werdenden Mittelwerten der Gaußverteilung an. Für praktische Zwecke kann bei Mittelwerten größer als 15 statt der Poisson-Verteilung die Gauß-Verteilung zugrundegelegt werden.

2.6.2. Statistische Prüfmethoden

Statistische Prüfmethoden ermöglichen die objektive Überprüfung einer aufgestellten Hypothese. Durch Berechnung einer Prüfgröße aus den Meßwerten läßt sich mit einer festzulegenden Wahrscheinlichkeit, aus der ein entsprechendes Intervall der Prüfverteilung resultiert, die aufgestellte Hypothese bestätigen bzw. widerlegen.

Prüfung auf Normalverteilung

Um zu überprüfen, ob ein Datenkollektiv gut durch eine Normalverteilung beschrieben werden kann, wird die empirische Verteilung mit dem theoretischen Modell verglichen. Es wird die Prüfhypothese aufgestellt, daß keine Unterschiede zwischen diesen beiden Verteilungen vorliegen. Für die Durchführung des Tests sind mehr als 50 Meßwerte notwendig. Aus den Werten werden der Mittelwert \bar{x} und die Standardabweichung S berechnet und die Werte in $m \approx \sqrt{n}$

Klassen eingeteilt. Man berechnet die absolute Häufigkeit h der in den verschiedenen Klassen enthaltenen Werte und stellt ihnen die nach dem theoretischen Modell, dessen Werte sich in entsprechenden Tabellen finden, berechneten theoretischen Häufigkeiten h_i gegenüber. Es wird der Prüfwert

$$c^2(P, f) = \sum \frac{(h - h_i)^2}{h_i}$$

berechnet und bei festgelegtem Wahrscheinlichkeitsniveau P mit den tabellierten Schwellenwerten der c^2 -Verteilung verglichen. Ist der ermittelte Prüfwert größer als der entsprechende Schwellenwert, so ist die Prüfhypothese zu verwerfen und die Gauß-Verteilung kann nicht zugrunde gelegt werden. Anderenfalls kann von normalverteilten Werten ausgegangen werden.

Ausreißertest (nach Grubbs)

Bei mehrfacher Wiederholung einer Messung kommt es gelegentlich vor, daß ein Meßwert ohne erkennbaren Grund unverhältnismäßig stark vom Mittelwert der Messung abweicht. In solchen Fällen kann geprüft werden, ob es sich um einen zufällig stark streuenden Wert oder einen Ausreißer handelt, der für die weitere Betrachtung des Zahlenmaterials unberücksichtigt bleiben kann. Für die objektive Beurteilung wurden verschiedene Ausreißertests entwickelt, so z. B. die Tests nach Grubbs [348, 349] und Dixon [350]. Bei dem in der vorliegenden Arbeit angewendeten Grubbs-Test wird die Prüfgröße

$$PW(P, f) = \frac{|x^* - \bar{x}|}{S} \quad x^*: \text{ausreißerverdächtiger Wert}$$

berechnet und mit dem entsprechenden Schwellenwert verglichen. Dabei wurde stets ein Wahrscheinlichkeitsniveau von 95% gewählt. Der Ausreißer gilt als nachgewiesen und wird aus dem Datenkollektiv entfernt, wenn der errechnete Prüfwert größer als der Schwellenwert ist.

Varianzen-F-Test

Eine häufig angewendete Prüfmethode für den Vergleich von Varianzen ist der Varianzen-F-Test [346]. Er dient zur Verifizierung der Prüfhypothese, ob sich zwei aus unabhängigen Datenreihen erhaltene Varianzen auf die gleiche Grundgesamtheit zurückführen lassen oder nicht. Ist dies der Fall, so folgt der Quotient

$$PW(P, f_1, f_2) = \frac{\text{größere Varianz}}{\text{kleinere Varianz}}$$

einer F-Verteilung. Der Prüfwert PW ist eine Funktion des Wahrscheinlichkeitsniveaus P und der Freiheitsgrade der beiden Varianzen f_1 und f_2 . Ist der errechnete Prüfwert größer als der aus Tabellen zu entnehmende Schwellenwert, so ist die Prüfhypothese zu verwerfen. Man spricht von statistisch signifikanten Unterschieden zwischen den Varianzen.

Bartlett-Test

Müssen mehr als zwei Meßreihen miteinander verglichen werden, so ist der F-Test ungeeignet und es muß der Bartlett-Test angewendet werden [346]. Voraussetzung ist, daß pro Meßserie mindestens 4 Werte ermittelt wurden. Es wird der Prüfwert

$$PW(P, f_g) = 2,303 \cdot (f_g \cdot \lg s^2 - \sum f_j \cdot \lg S_j^2)$$

mit f_g : Zahl aller Freiheitsgrade

f_j : Zahl der Freiheitsgrade in der j-ten-Gruppe ($f_j > 2$)

σ_j : Standardabweichung der j-ten Gruppe

$$s = \sqrt{\frac{\sum (n_j - 1) \cdot S_j^2}{n - m}}$$

berechnet und mit den entsprechenden Integralgrenzen der χ^2 -Verteilung verglichen. Die Bewertung erfolgt analog zum Varianzen-F-Test.

Mittelwert-t-Test

Zum Vergleich der Mittelwerte zweier unabhängiger Meßreihen wird der Mittelwert-t-Test verwendet [346]. Hier wird die Hypothese überprüft, ob die Unterschiede zwischen zwei in unabhängigen Meßreihen ermittelten Mittelwerten \bar{x}_1 und \bar{x}_2 mit n_1 bzw. n_2 Werten auf zufällige Schwankungen zurückzuführen sind oder die Meßreihen signifikante Unterschiede aufweisen. Voraussetzung ist die Varianzhomogenität des Datenmaterials, die mit dem Varianzen-F-Test überprüft wird. Es wird der Prüfwert

$$PW(P, f) = \left| \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S_d} \right| \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}$$

$$\text{mit } S_d = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot S_1^2 + (n_2 - 1) \cdot S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

berechnet und mit dem Schwellenwert der t-Verteilung verglichen, der dem gewählten Wahrscheinlichkeitsniveau und der Anzahl der Freiheitsgrade entspricht. In der vorliegenden Arbeit wurde stets mit den Schwellenwerten für P=99% gearbeitet. Ist der Prüfwert größer als der

Schwellenwert, so existiert zwischen den Mittelwerten ein statistisch signifikanter Unterschied. Anderenfalls können die beiden Meßreihen zusammengefaßt werden.

Einfache Varianzanalyse

Der Mittelwert-t-Test erlaubt lediglich den Vergleich von zwei Mittelwerten. Sollen mehr als zwei Meßreihen miteinander verglichen werden, so kann man sich der allgemeineren einfachen Varianzanalyse bedienen [346]. Zur Überprüfung der Hypothese, ob die Mittelwerte der voneinander unabhängigen Meßreihen einer gemeinsamen normalverteilten Grundgesamtheit angehören, wird die Gesamtstreuung der Meßwerte in einen Anteil der Streuung *innerhalb* der Meßreihen s_w (Wiederholstandardabweichung) und einen Anteil der Streuung *zwischen* den Meßreihen s_v (Vergleichsstandardabweichung) aufgespalten. Voraussetzung ist wie beim Mittelwert-t-Test die Varianzhomogenität, die sich mit Hilfe des Bartlett-Tests überprüfen läßt. Die Berechnung der Wiederholstandardabweichung und der Vergleichsstandardabweichung erfolgt nach folgendem Schema:

Tabelle 9: Berechnungsschema der einfachen Varianzanalyse

Streuursache	Freiheitsgrade	Varianz	
Streuung zwischen den m Gruppen	$f_1=m-1$	$S_v^2 = \frac{\sum_{i=1}^m n_i \cdot (\bar{x}_i - \bar{x})^2}{f_1}$	x_{ij} : einzelner Meßwert \bar{x}_i : Mittelwert der i-ten Meßreihe
Streuung innerhalb der Gruppen	$f_2=n-m$	$S_w^2 = \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{f_2}$	\bar{x} : Mittelwert aller Meßwerte
Gesamtstreuung	$f=n-1$	$S_{ges}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x})^2}{f}$	

Die Wiederholstandardabweichung und die Vergleichsstandardabweichung werden anschließend mittels Varianzen-F-Test miteinander verglichen. Somit wird die Mittelwertprüfung auf den Vergleich zweier aus den Meßwerten zu berechnender Varianzen zurückgeführt:

$$PW(P, f_1, f_2) = \frac{S_v^2}{S_w^2}$$

Ergibt der Vergleich des berechneten Prüferts mit dem entsprechenden Schwellenwert der F-Verteilung eine Bestätigung der Prüfhypothese, so gehören die Meßserien einer Grundgesamtheit mit einem gemeinsamen Mittelwert an. Die Meßreihen können dann zu einer zusammengefaßt werden.

3. Entwicklung und Anwendung eines Analysenverfahrens zur Bestimmung quecksilberorganischer Verbindungen in Sedimenten

Für die Abschätzung des Gefährdungspotentials einer Umweltkontamination mit Schwermetallen liefert die reine Elementanalytik nur unzureichende Erkenntnisse, da weder Aussagen zur vorliegenden Metallspecies, die sich in ihren toxischen Eigenschaften häufig wie im Falle des Quecksilbers gravierend unterscheiden, noch zur Mobilität der Verbindungen möglich sind. Während zur Beurteilung der Mobilität häufig sequentielle Extraktionsmethoden eingesetzt werden, sind für die Bestimmung der vorliegenden Metallspecies Analysenverfahren erforderlich, die eine Unterscheidung der vorliegenden Verbindungsformen der Schwermetalle ermöglichen.

Wie in Kapitel 2.5.3.2 beschrieben, haben die bisherigen Lösungsansätze zur Bestimmung der quecksilberorganischen Verbindungen verschiedene Nachteile. Während bei der gaschromatographischen Trennung aufgrund von Wechselwirkungen der Monoorganoquecksilber(II)verbindungen mit dem Säulenmaterial und wegen der Thermolabilität der quecksilberorganischen Verbindungen Probleme auftreten, sind bei der HPLC die aufwendigen Kopplungen mit elementspezifischen Detektoren und die vergleichsweise schlechten erreichten Trennleistungen nachteilig.

Die SFC steht in ihren physikalischen Eigenschaften zwischen denen der GC und der HPLC und ist deshalb eine erfolgversprechende Alternative für die Trennung der verschiedenen quecksilberorganischen Species.

Für die Detektion der verschiedenen Quecksilberverbindungen ist vor allem ihre Kopplung mit elementspezifischen Detektoren anzustreben, damit der Nachweis nicht durch in der Meßlösung vorhandene Matrixbestandteile gestört wird. Interessant ist in dieser Hinsicht insbesondere der elementspezifische und für Quecksilber besonders nachweisstarke AFS-Detektor. Es sollte daher ein gekoppeltes SFC-AFS-System für die Bestimmung quecksilberorganischer Verbindungen entwickelt werden.

Um die neue Analysenmethode auf die Bestimmung dieser Verbindungen in Sedimenten anwenden zu können, war zudem die Entwicklung einer geeigneten Probenvorbereitung notwendig.

3.1. Entwicklung eines gekoppelten SFC-AFS-Systems zur Bestimmung quecksilberorganischer Verbindungen

Für die Kopplung zwischen der SFC und der AFS wurden verschiedene Interfacevarianten entwickelt und miteinander verglichen. Dabei waren unterschiedliche Randbedingungen, die aus den Eigenschaften der beiden Teilkomponenten resultieren, zu berücksichtigen:

- Bei der Verwendung von Kapillarsäulen beträgt die Flußrate in der SFC ca. 1 µl/min, für den AFS sind allerdings Flußraten im Bereich von 40 - 80 ml/min optimal. Um befriedigende Signale im AFS zu erhalten, ist somit die Zuspelung eines Make-up-Gases erforderlich.
- Da der AFS nur elementares Quecksilber detektiert, muß nach der Chromatographie aus den quecksilberorganischen Verbindungen Quecksilber(0) freigesetzt werden.
- Moleküle führen im AFS durch teilweise Adsorption der Fluoreszenzstrahlung zu Signaldepression („Quenching“). Die Anwesenheit von Molekülen in der Meßzelle ist daher nach Möglichkeit zu vermeiden. Ist dies nicht möglich, so muß der Effekt konstant sein, um trotzdem eine Quantifizierung bei allerdings reduzierten Signalen zu erlauben.
- Das in der Kapillar-SFC verwendete überkritische Fluid muß kompatibel mit den Interfacekomponenten und dem Detektor sein.

Unter den aufgeführten Randbedingungen wurden verschiedene Varianten der Kopplung realisiert.

3.1.1. Das chromatographische System

Für die Entwicklung des SFC-AFS-Systems wurde eine kommerzielle Kapillar-SFC, modifiziert nach den Anforderungen der Kopplung, verwendet. Um für die Zusammensetzung der mobilen Phase eine größere Flexibilität zu erreichen, sollte zudem ein System zum variablen Zusatz eines Kosolvents zum überkritischen Fluid entwickelt werden.

3.1.1.1. Aufbau der verwendeten SFC-Anlage

Es stand ein Kapillar-SFC-System der Firma DIONEX mit integriertem FID-Detektor erweitert um einen Diodenarraydetektor der Firma Linear Instruments mit SFC-Meßzelle zur Verfügung. Der Aufbau der verwendeten Anlage ist in Abbildung 12 wiedergegeben.

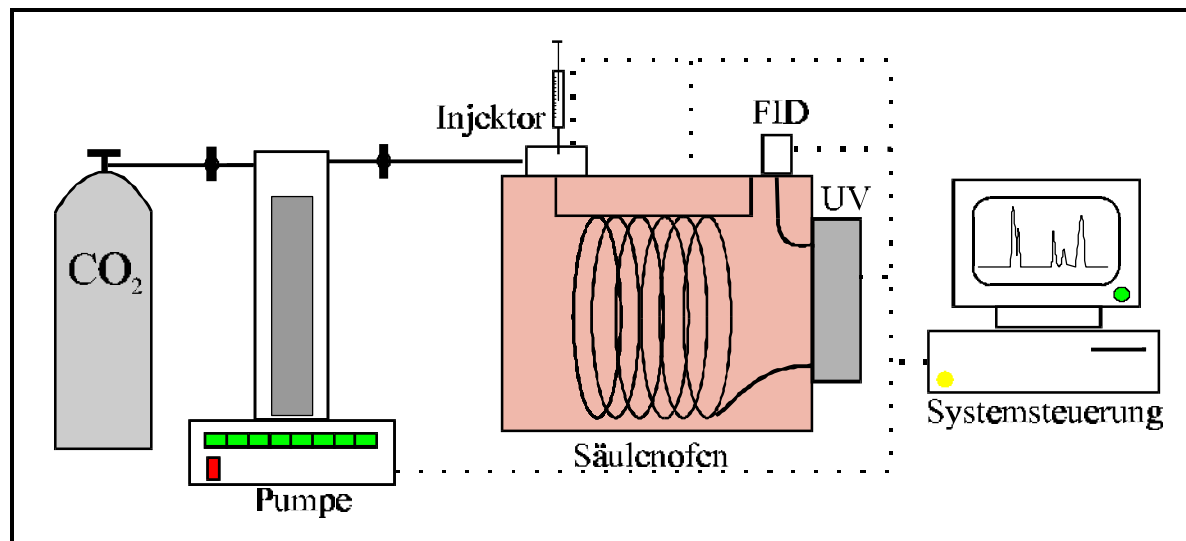


Abbildung 12: Aufbau der verwendeten SFC-Anlage.

Die mobile Phase (Kohlendioxid) wird in eine Spritzkolbenpumpe überführt, mit der das Fluid unter den programmierten Druckbedingungen über die Kapillarsäule (50 bzw. 100 μm Innendurchmesser) gegeben wird. Die Probenaufgabe erfolgt mit einem Time-Split-Injektor. Dazu wird eine Probenschleife für einen kurzen Zeitraum in den Eluentenstrom geschaltet. Die auf die Trennsäule gegebene Probenmenge hängt von der verwendeten Injektionsschleife und der Schaltzeit ab. In dieser Arbeit wurden Injektionsschleifen mit 0,5 und 1 μl Volumen bei variablen Schaltzeiten verwendet. In Abbildung 13 ist ein Beispiel für die Abhängigkeit der aufgegebenen Probenmenge von der Schaltzeit dargestellt.

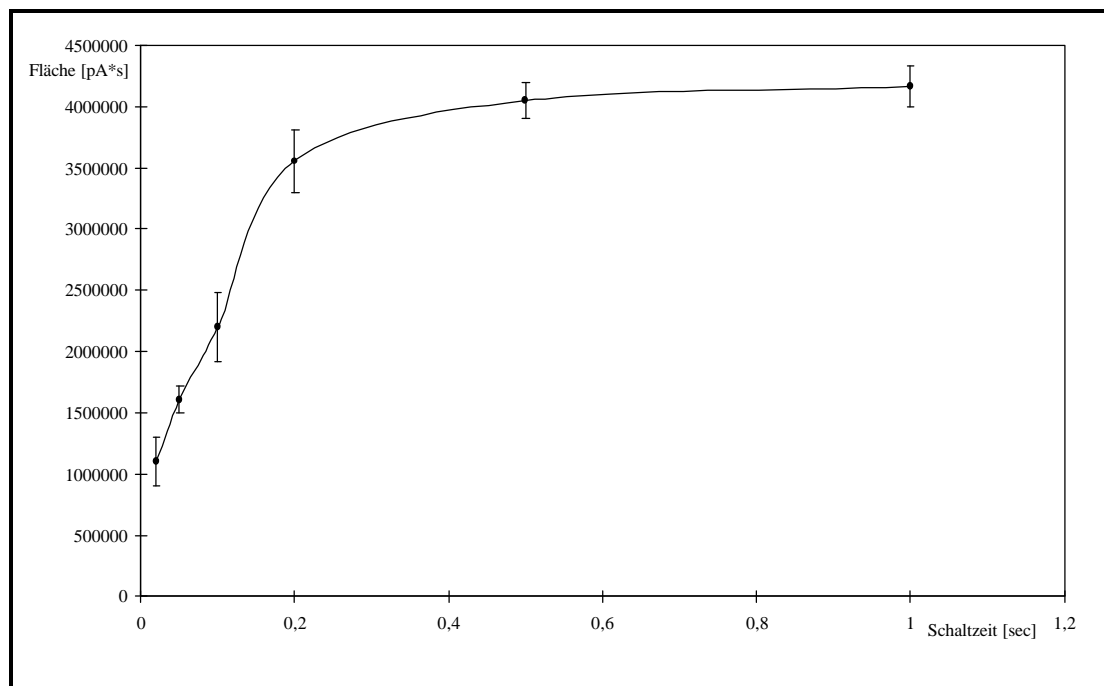


Abbildung 13: Peakintegral von 1000 µg/ml Oktadecan in Hexan im SFC-FID in Abhängigkeit von der Schaltzeit unter Verwendung eines 0,5 µl Rotors im Injektor (Die dargestellten Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall für $P=95\%$ und $F=4$ dar).

Für die Restriktion des aus der Kapillarsäule austretenden überkritischen Fluids wurden Frit-Restriktoren benutzt, die aufgrund des bei der Expansion auftretenden Joule-Thomson-Effekts geheizt werden müssen. Bei Fritrestriktoren handelt es sich um feste Strömungswiderstände, bei denen am Ende einer Kapillare eine poröse Fritte eingebaut ist. Gegenüber anderen Restriktortypen zeichnen sie sich dadurch aus, daß sie nicht so leicht durch eingetragene Partikel verstopfen. Das gesamte System wurde mit der Software „SFC AI 450“ gesteuert, die Detektorsignale registriert und die erhaltenen Chromatogramme ausgewertet.

3.1.1.2. Entwicklung eines neuen Systems zur Herstellung binärer Fluide in der Kapillar-SFC

Alle in der Literatur beschriebenen Systeme zur Herstellung binärer Fluide für die Kapillar-SFC (siehe Kapitel 2.5.3.2.3) sind Eigenbauten und werden kommerziell nicht angeboten. Zudem weisen sie verschiedene, beschriebene Nachteile auf. Da für die Entwicklung der Chromatographie quecksilberorganischer Verbindungen mit überkritischen Fluiden der Modifizier-

Einsatz aber eine interessante Option darstellt, wurde ein neuartiges System zur Generierung binärer Fluide für den Einsatz in der Kapillar-SFC entwickelt.

3.1.1.2.1. Mischung von Modifier und Kohlendioxid in einem T-Stück

Ein gradientenfähiges System läßt sich nur dadurch realisieren, daß das Kohlendioxid und der Modifier aus getrennten Vorratsbehältern gefördert und on-line gemischt werden. Sofern nicht ein Großteil des gebildeten binären Fluids über einen Split abgeführt werden soll, sind an die in die vorhandene SFC-Anlage zu integrierende Pumpe für den Transport des Modifiers folgende Anforderungen zu stellen:

- Sie muß möglichst pulsationsarm arbeiten. Von daher kommt nur eine Spritzkolbenpumpe in Frage.
- Sie muß für Drücke bis mindestens 400 bar ausgelegt sein.
- Es müssen Flüsse von 0,1 µl/min und kleiner eingeregelt werden können. Dies entspricht bei einem CO₂-Druck von 100 bar in etwa einem Modifiiergehalt von 5% im resultierenden überkritischen Fluid.
- Die Pumpe muß flußkontrollierte Gradienten erlauben.

Die Spritzkolbenpumpe Model 100 DM der Firma ISCO erfüllt alle aufgeführten Randbedingungen und wurde daher gemäß Abbildung 14 in die Anlage integriert.

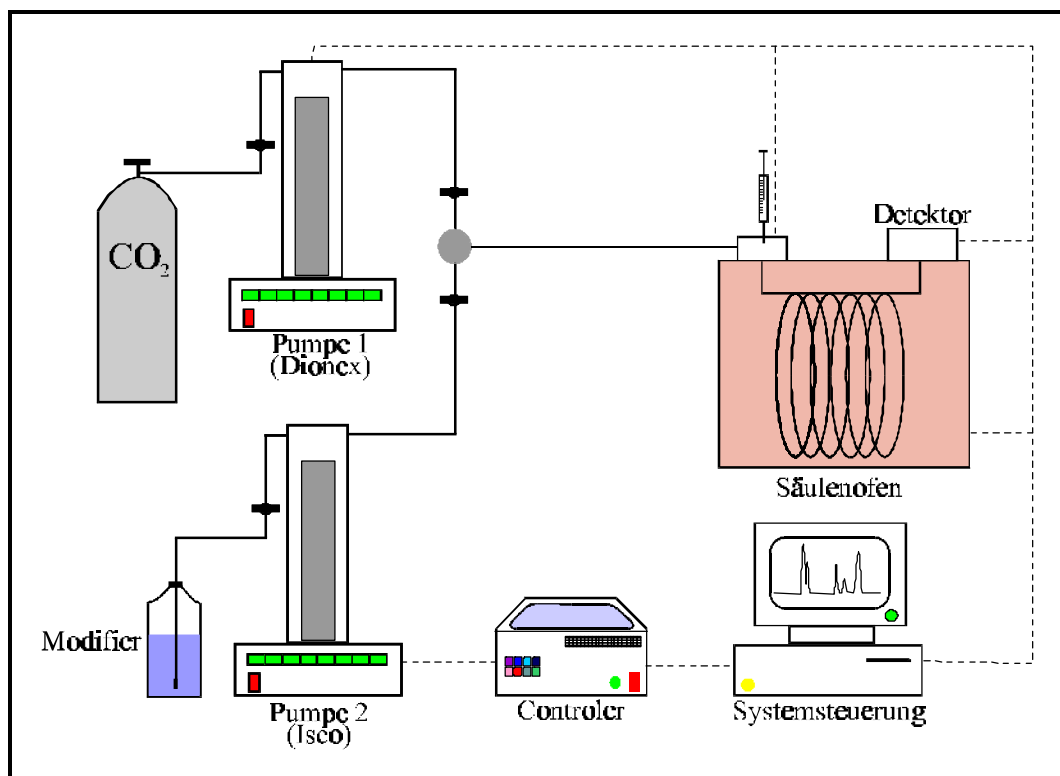


Abbildung 14: Entwicklung eines Modifiersystems für Kapillar-SFC.

In die Pumpe 1 wird Kohlendioxid vorgelegt und der gewünschte Druck eingestellt. Mit der 2. Pumpe wird dann der Modifier über ein HPLC-T-Stück flußkontrolliert zugespeist.

Zur Überprüfung der Zumischung wurde zunächst Toluol als Modifier eingesetzt und die Grundlinie mit dem UV-Detektor bei 254 nm registriert. Dazu wurde der Detektor mit einer 1 m langen Fused silica Kapillare (ID: 50 μm) direkt mit dem Injektor verbunden. Der Einsatz des FID-Detektors war nicht möglich, da der Detektor schon bei sehr geringen Modifiiergehalten im überkritischen Fluid überlastet ist. Bei den Versuchen wurde isobar gearbeitet.

Die erhaltenen Grundlinien waren unbefriedigend und zeigten in regelmäßigen Abständen "Modifierpeaks". Beispielhaft ist in Abbildung 15 die resultierende Grundlinie bei einem Kohlendioxiddruck von 400 bar, einer Toluolflurate von 2 $\mu\text{l}/\text{min}$ und einer Ofentemperatur von 150°C dargestellt.

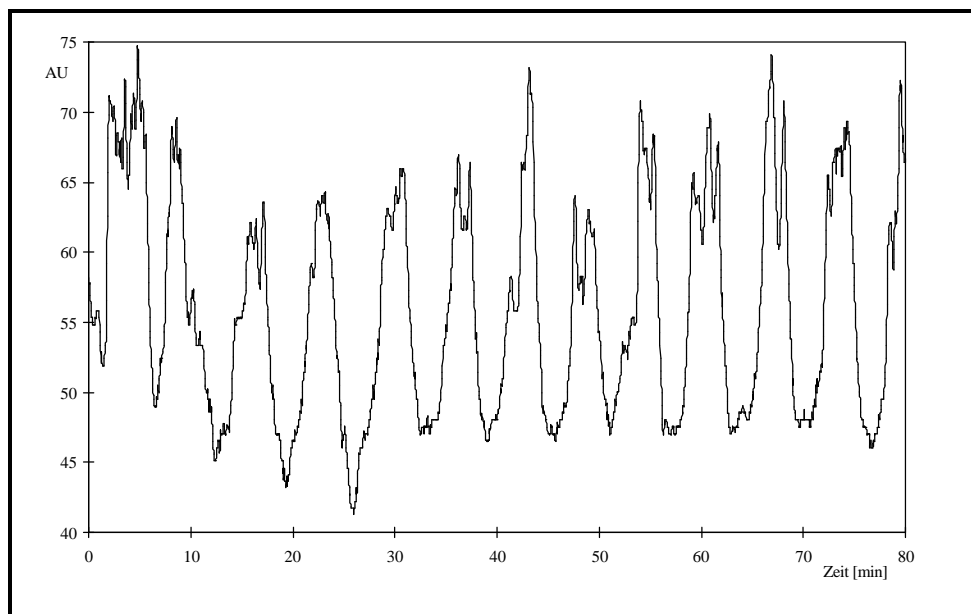


Abbildung 15: Grundlinie bei der Zuspeisung von 2 $\mu\text{l}/\text{min}$ Toluol in überkritisches Kohlendioxid bei einem Druck von 400 bar und einer Ofentemperatur von 150°C.

Die starken Schwankungen der Grundlinie dürfen durch Pulsationen der Pumpen oder eine mangelhafte Durchmischung des Modifiers mit dem überkritischen Kohlendioxid verursacht worden sein.

Um die Homogenität des Eluenten zu verbessern, wurde das T-Stück, in dem das Kohlendioxid und der Modifier zusammengeführt werden, in den Ofenraum verlegt. Dadurch wird das Gemisch bereits in diesem Bereich überkritisch, was mit einer verbesserten Löslichkeit ver-

Auch eine Substitution des HPLC-T-Stücks, das ein für die geringen Flußraten in der Kapillar-SFC großes Totvolumen aufweist, durch ein selbstkonstruiertes totvolumenfreies T-Stück (siehe Abbildung 16) führte zu keiner Verbesserung.

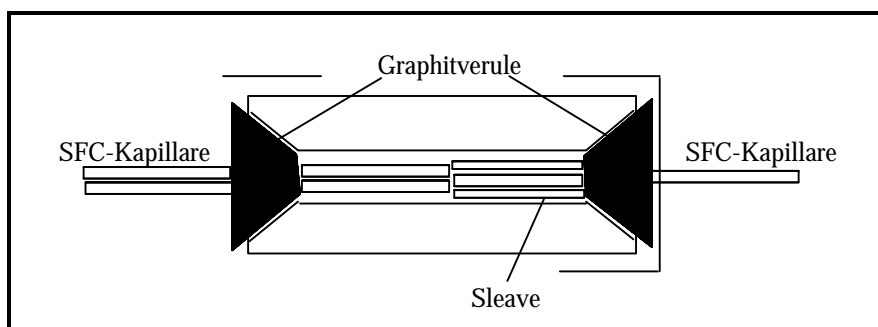


Abbildung 16: Aufbau des totvolumenfreien Kapillar-T-Stücks zur Zudosierung von Modifiern in überkritisches Kohlendioxid.

Mit dem Kapillar-T-Stück wurden ähnliche Grundlinien erhalten wie zuvor. Die Flanken der "Modifierpeaks" waren jedoch wesentlich steiler, was auf das geringere Totvolumen zurückzuführen ist.

Da offenbar bei einer Zuspeisung des Modifiers über ein T-Stück in das überkritische Fluid die Ausbildung von "Modifierpeaks" nicht zu vermeiden war, wurde im folgenden erfolgreich versucht, diese Peaks durch Nachschaltung eines Totvolumens zu glätten. Dazu wurde eine HPLC-Vorsäule hinter dem T-Stück eingebaut.

Das so modifizierte System erlaubte jedoch praktisch keine Modifiergradienten, da es durch das Totvolumen zu träge ist. Ferner werden bei den in der SFC üblicherweise eingesetzten Druckgradienten automatisch negative Modifiergradienten gefahren. Dies ist den in Abbildung 17 dargestellten Chromatogrammen zu entnehmen.

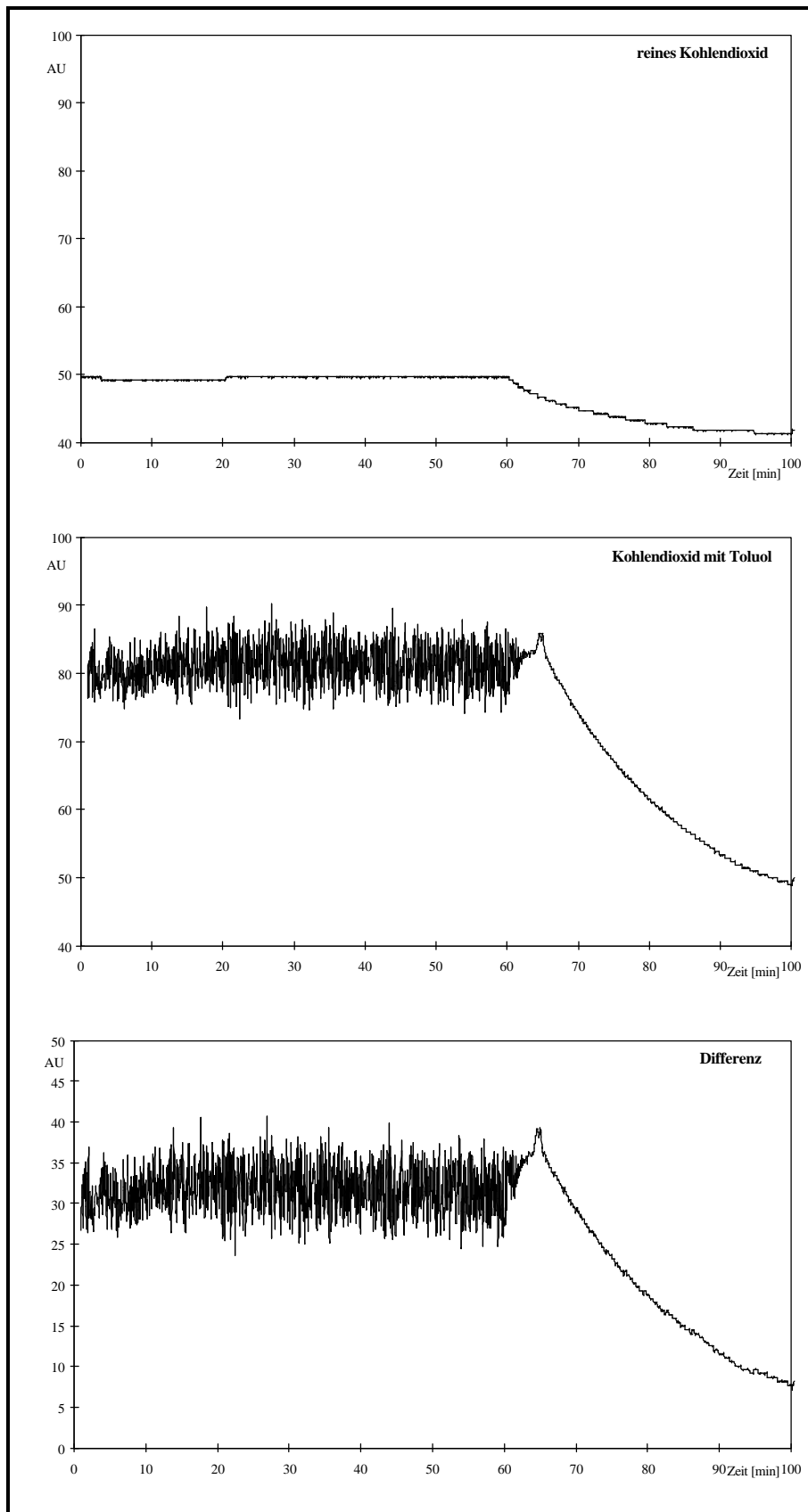


Abbildung 17: Vergleich eines Druckgradienten von 100 bar auf 400 bar mit 10 bar/min nach 60 min unter Verwendung von reinem Kohlendioxid und einem Gemisch aus Kohlendioxid und Toluol (Flußrate: 0,1 µl/min) als mobiler Phase.

Die Differenz zwischen dem Chromatogramm mit reinem Kohlendioxid als mobiler Phase und dem unter Verwendung eines Gemischs aus Toluol und Kohlendioxid zeigt bei steigendem Druck einen Abfall der UV-Absorption. Aufgrund der höheren UV-Aktivität des Toluols gegenüber Kohlendioxid entspricht dies einer Abnahme des Toluolgehalts im überkritischen Fluid.

Der beobachtete Effekt ist darauf zurückzuführen, daß durch die Kompressibilität des überkritischen Fluids bei einem Druckgradienten wesentlich mehr Kohlendioxid in das Totvolumen einfließt und somit der Modifier verdünnt wird. Eine Gegensteuerung durch Erhöhung des Modifierflusses ist dabei nicht praktikabel. Da sowohl positive Druck- als auch Modifiergradienten die Elution beschleunigen, ist die Überlagerung von positiven Druckgradienten mit einem negativen Modifiergradienten besonders nachteilig.

3.1.1.2.2. Mischung von Modifier und Kohlendioxid in einer Spritzkolbenpumpe

Aufgrund der beschriebenen Probleme bei der on-line Zudosierung des Modifiers in das Kohlendioxid wurde eine alternative Möglichkeit zum Einsatz von Modifiern in der Kapillar-SFC evaluiert, indem das Kohlendioxid/Modifier-Gemisch in einer Spritzkolbenpumpe hergestellt wird: Hierzu wurde eine definierte Menge des Modifiers in eine thermostatisierte Spritzkolbenpumpe vorgelegt und anschließend durch eine zweite Spritzkolbenpumpe Kohlendioxid zugegeben. Die Menge des zugesetzten Kohlendioxids läßt sich über den bei der Zugabe verwendeten Druck, Volumen und die Temperatur berechnen. Anschließend wurde die Pumpe auf eine Temperatur oberhalb der kritischen Temperatur des Gemischs thermostatisiert und ein Druck oberhalb des kritischen Drucks eingeregelt. Dadurch wird eine gute Durchmischung gewährleistet, die bei den literaturbeschriebenen Verfahren beobachteten Entmischungen treten nicht auf.

Wird ein auf diese Weise gebildetes überkritisches Fluid als mobile Phase verwendet, so werden sehr gleichmäßige und gut reproduzierbare Grundlinien erhalten. Das System erlaubt jedoch keine voneinander unabhängige Regelung von Druck- und Modifiergradienten. Wie die bei Druckerhöhung ansteigende Differenz zwischen einem Chromatogramm mit reinem Kohlendioxid als mobiler Phase und einem unter Verwendung eines Toluol/Kohlendioxid-Gemischs zeigt, ist ein Druckgradienten mit einem Modifiergradienten verbunden (siehe Abbildung 18).

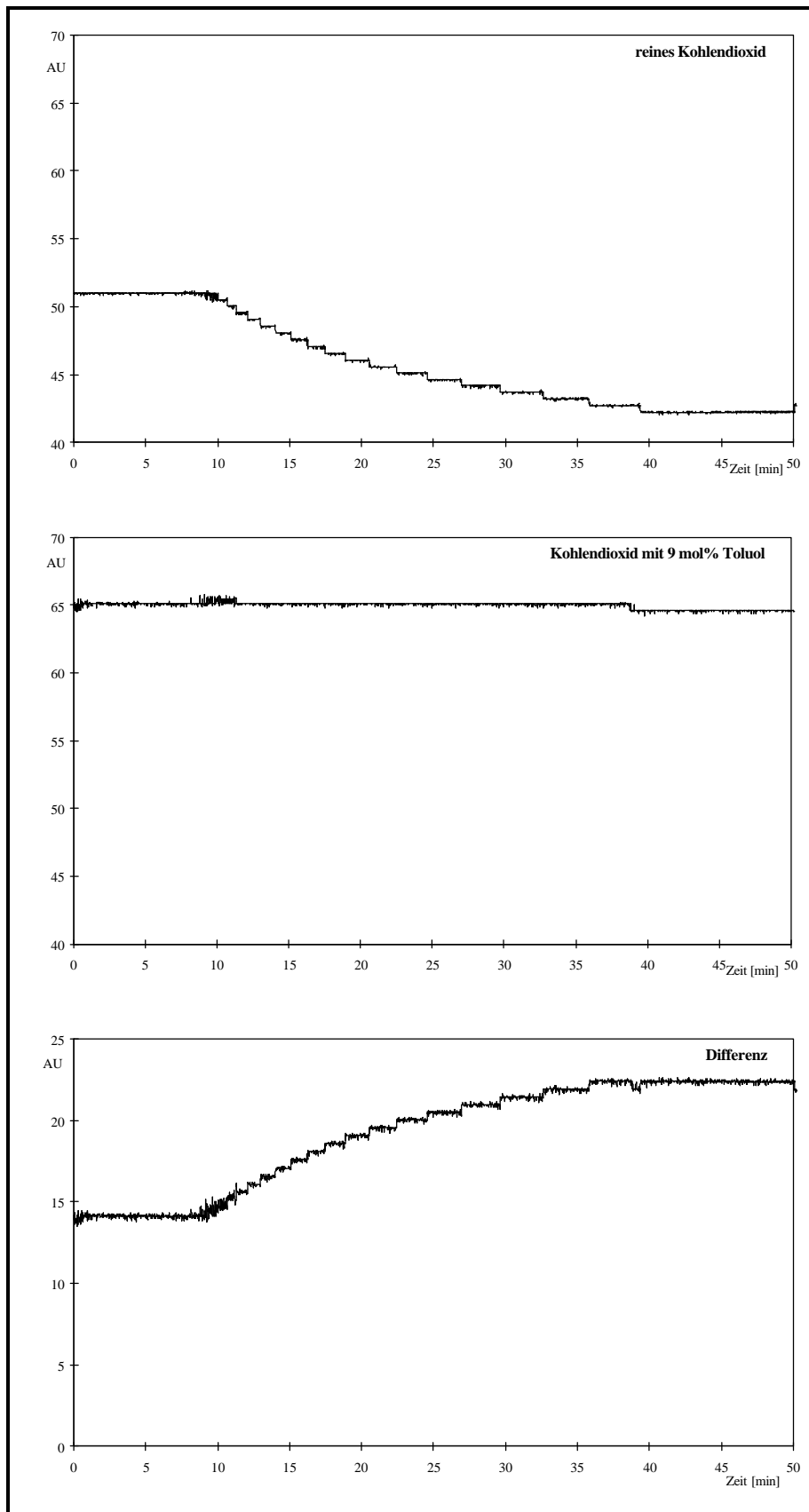


Abbildung 18: Vergleich eines Druckgradienten von 100 bar auf 400 bar mit 10 bar/min nach 10 min unter Verwendung von reinem Kohlendioxid und Kohlendioxid mit einem Modifizieranteil von 9 mol% Toluol als mobile Phase.

Dies ist auf die Kompressibilität des überkritischen Fluids zurückzuführen: Durch eine Verdichtung der Phase bei Druckerhöhung erhöht sich automatisch der Modifiziergehalt pro Volumeneinheit. Dieses Verhalten ist aber nicht als Nachteil einzuschätzen, da Modifier- und Druckgradienten gleichsinnig eingesetzt werden.

Mit der Etablierung des beschriebenen Verfahrens zur Bildung von Modifier/Kohlendioxid-Gemischen wurde apparativ die Möglichkeit geschaffen, auf einfache Weise die Zusammensetzung des überkritischen Fluids zu variieren. Eine unabhängige Regelung des Modifizieranteils während der Chromatographie ist allerdings nicht möglich.

3.1.2. Untersuchungen zum AFS-Detektor

Als Teil des zu entwickelnden gekoppelten Systems mußten die Eigenschaften des AFS-Detektors näher betrachtet werden. Besonderes Augenmerk wurde auf die durch die Anwesenheit von Molekülen in der Meßzelle verursachten Signaldepressionen gelegt, da diese in einem SFC-AFS-System immer zu erwarten sind, wenn als überkritisches Fluid ein mehratomiges Gas verwendet und dieses mit in die Meßzelle des AFS transportiert wird.

3.1.2.1. Kalibrierung mit gasförmigen Quecksilberstandards

Eine in der Kaltdampftechnik häufig angewendete Methode zur Generierung des Quecksilberdampfs besteht in der Reduktion einer quecksilber(II)haltigen Lösung mit anschließendem Austreiben des gebildeten elementaren Quecksilbers durch einen inerten Gasstrom. Für Kalibrierzwecke ist jedoch die Entnahme eines Aliquots aus einem mit Quecksilberdampf gesättigten Gasraum wesentlich einfacher und zeichnet sich zudem durch bessere Reproduzierbarkeiten aus. Ferner treten Probleme wie Kontaminationen und die geringe Stabilität der Quecksilberstandardlösungen bei niedrigen Konzentrationen nicht auf. Aufgrund dieser Vorzüge wurde analog zu A. Dumarey et al [351] die in Abbildung 19 dargestellte Apparatur zur Entnahme von quecksilberdampfgesättigter Luft gebaut.

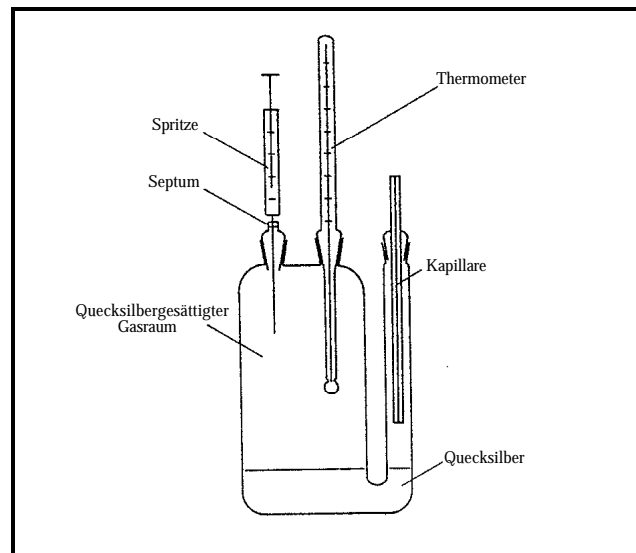


Abbildung 19: Aufbau der verwendeten Apparatur zur Entnahme von mit Quecksilber gesättigter Luft (nach [351]).

Die Apparatur besteht aus einem ca. 200 ml großen Glaskörper, der mit etwa 30 ml Quecksilber befüllt ist. Die mit Quecksilberdampf gesättigte Luft wird über ein Septum mittels einer gasdichten Spritze entnommen. Durch einen in den Quecksilbersee eintauchenden Seitenarm, der durch eine Kapillare mit der Raumluft in Verbindung steht, ist gewährleistet, daß der Gasdruck in der Apparatur dem Atmosphärendruck entspricht. Die Apparatur wird auf Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur thermostatisiert, um Quecksilberkondensationen in der Gasspritze zu vermeiden.

Der Dampfdruck des Quecksilbers in Abhängigkeit von der Temperatur kann nach folgender Gleichung berechnet werden [43]:

$$\log p = -\frac{A}{T} + B + C \log T$$

mit p : Dampfdruck des Quecksilbers [Torr]

T : Temperatur des Quecksilbers [K]

A : 3332,7 K

B : 10,5457 Torr

C : -0,848

Aus dem Dampfdruck des Quecksilbers, der Temperatur sowie dem mit der Gasspritze entnommenen Volumen läßt sich über das Ideale Gasgesetz die Quecksilbermenge berechnen.

Für die Durchführung einer Kalibrierung wird die mit Quecksilber gesättigte Luft über ein Septum in den Trägergasstrom injiziert und gelangt so in die Meßzelle des AFS. Durch Ände-

rung des injizierten Volumens läßt sich die Quecksilbermenge variieren. In Abbildung 20 ist beispielhaft eine Kalibrierung des Detektors unter Verwendung eines 50 ml/min Argonträgergasstrom dargestellt.

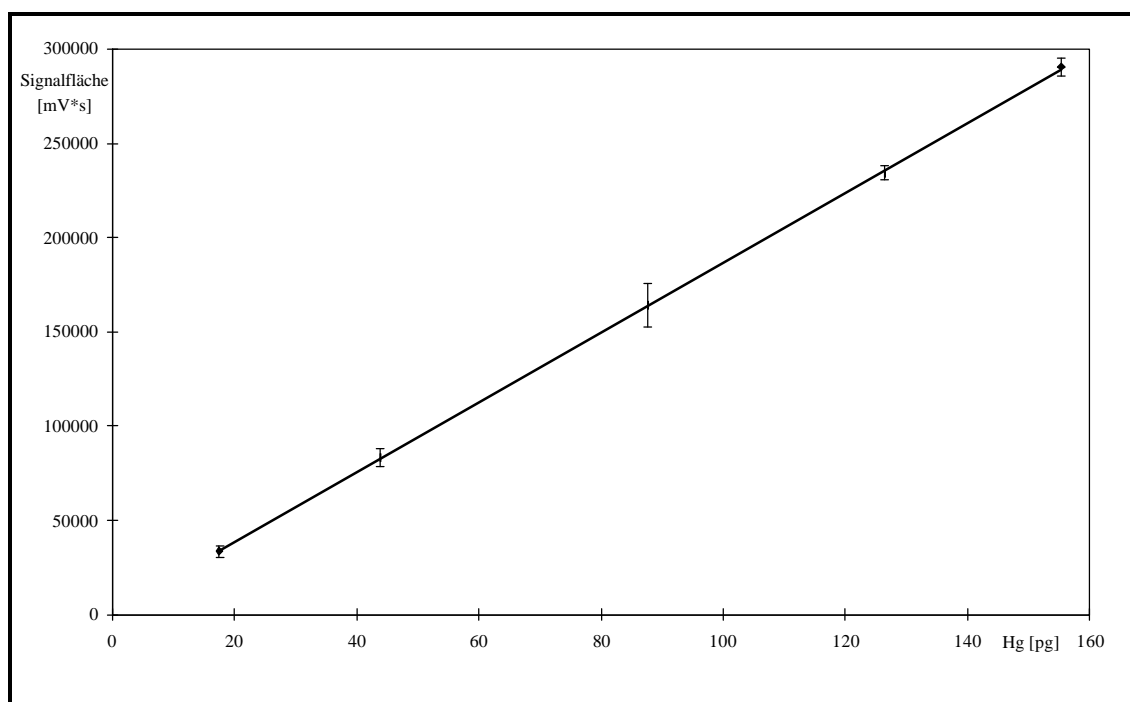


Abbildung 20: Kalibrierung des Atomfluoreszenzspektrometers mit quecksilbergesättigter Luft (Die dargestellten Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall für $P=95\%$ und $F=4$ dar).

3.1.2.2. Untersuchung der Abhängigkeit des Quenchings in der AFS-Meßzelle vom Kohlendioxidgehalt des Trägergasstroms

Moleküle führen in der AFS durch teilweise Adsorption der Fluoreszenzstrahlung zu Signaldepressionen („Quenching“). Es sollte daher nach Möglichkeit vermieden werden, Moleküle in die AFS- Meßzelle gelangen zu lassen. Bei der Kopplung zwischen SFC und AFS läßt es sich jedoch nicht vermeiden, daß das als mobile Phase eingesetzte überkritische Fluid mit in den Detektor eingetragen wird. Vom Prinzip sind daher bei Verwendung von überkritischen Kohlendioxid als mobiler Phase Signaldepressionen zu erwarten. Um den dadurch verursachten Empfindlichkeitsverlust beurteilen zu können, wurde mit dem in Abbildung 21 dargestellten Aufbau die Abhängigkeit des Quenchings vom Kohlendioxiddruck in der SFC-Säule untersucht.

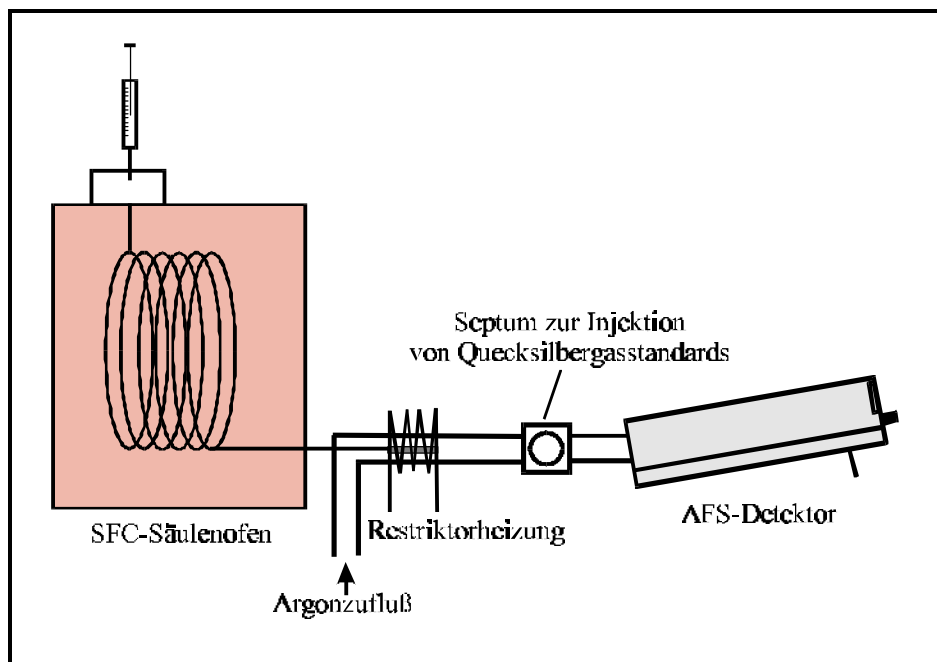


Abbildung 21: Aufbau der Anlage zur Untersuchung des durch das Kohlendioxid verursachten Quenchings.

Das von der SFC-Säule kommende überkritische Kohlendioxid wird im Restriktor, der mit einem Widerstandsdraht beheizt wird, auf Normaldruck expandiert und mit einem Argonträgergasstrom in den AFS transportiert. In das entstehende Argon/Kohlendioxid-Gemisch wurden jeweils 72,6 pg gasförmiges Quecksilber injiziert. Der Abgasstrom des AFS wird über Aktivkohle geleitet, um die Raumluft nicht mit dem injizierten Quecksilber zu belasten. Die bei Variation des Kohlendioxid drucks in der SFC-Säule erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 22 dargestellt.

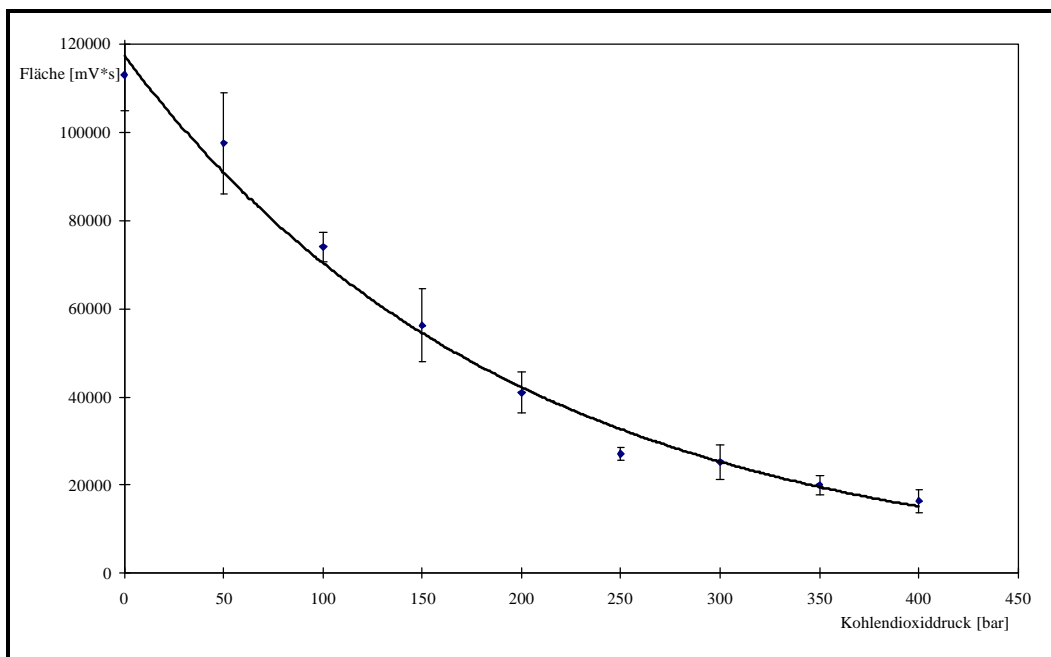


Abbildung 22: Peakfläche von 72,6 μg Quecksilber in Abhängigkeit vom Kohlendioxiddruck über die SFC-Säule bei einem Argonfluß von 35 ml/min (Die dargestellten Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall für $P=95\%$ und $F=4$ dar).

Wie erwartet nimmt das Peakintegral des injizierten Quecksilbers bei steigendem CO_2 -Druck über der SFC-Säule ab. Der Restriktor stellt einen festen Strömungswiderstand dar, so daß sich bei steigendem Druck die Flußrate in der SFC-Säule erhöht. Dadurch verändert sich das Argon/Kohlendioxid-Verhältnis des den Detektor durchströmenden Gasgemischs zugunsten des Kohlendioxids, was verstärkte Signaldepression zur Folge hat. Insgesamt ist das Signal und somit auch das Nachweisvermögen des Detektors bei 400 bar CO_2 -Druck etwa um den Faktor 6 kleiner als ohne Kohlendioxid.

Fazit:

Bei Verwendung von überkritischem Kohlendioxid als mobiler Phase in einem SFC-AFS-System zur Bestimmung quecksilberorganischer Verbindungen ist es vorteilhaft, wenn die verschiedenen Komponenten bei möglichst geringen Drücken eluieren. Dies geht aber mit längeren Chromatographiezeiten einher. Alternativ können Restriktoren mit geringeren Flußraten eingesetzt werden, was ebenfalls zu verlängerten Chromatographiezeiten führt.

Die Problematik kann vermieden werden, indem Xenon, das als einatomiges Gas nicht zu Quenching-Effekten im AFS-Detektor führt, als überkritisches Fluid eingesetzt wird. Xenon besitzt günstige kritische Daten (kritische Temperatur: 17 °C, kritischer Druck: 56,9 bar [327])

und ähnliche chromatographische Eigenschaften wie Kohlendioxid. Es ist allerdings extrem teuer (ca. 25DM/l), so daß es in der vorliegenden Arbeit nicht eingesetzt wurde.

Neben der aus dem Restriktor austretenden Kohlendioxid-Menge hat die verwendete Argonflußrate einen Einfluß auf die Größe des Peakintegrals. Zum einen wird dadurch die Verweilzeit im Detektor, zum anderen das Verhältnis Kohlendioxid/Argon im Trägergasstrom und damit die Größe der Quenching-Effekte bestimmt. Die Argonflußrate wurde daher zwischen 20 und 80 ml/min variiert. Die Versuchsreihe wurde sowohl im reinen Argonstrom als auch bei einem Kohlendioxiddruck von 100 bar durchgeführt. Abbildung 23 beschreibt die Ergebnisse.

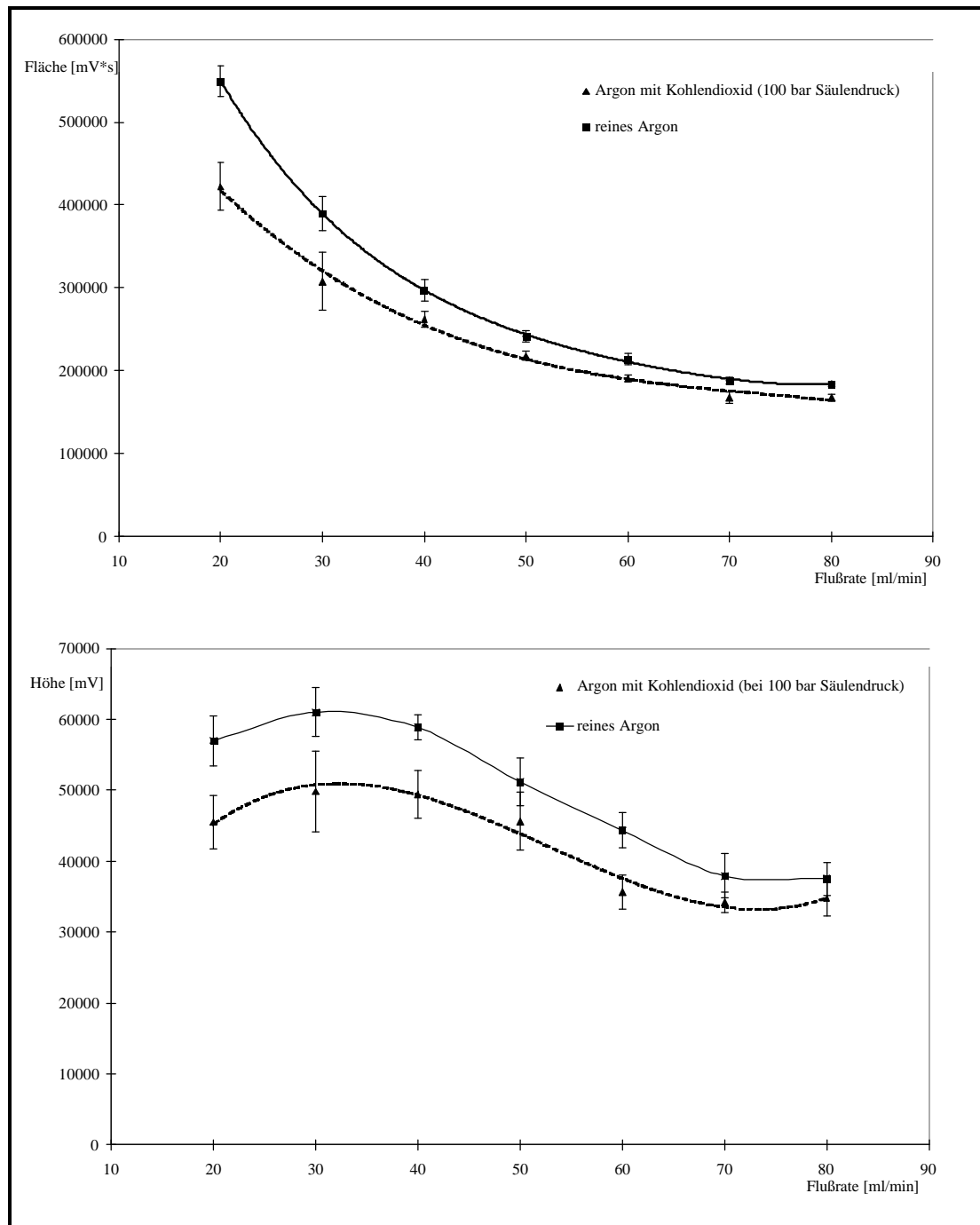


Abbildung 23: Peakintegrale und -höhen in Abhängigkeit von der Argonflußrate unter Verwendung von reinem Argon bzw. einem Argon/Kohlendioxid-Gemisch (CO_2 -Druck über SFC-Säule 100 bar, injiziertes $\text{Hg}(0)$: 168,5 μg) als Trägergassstrom (Die dargestellten Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall für $P=95\%$ und $F=4$ dar).

Die Peakintegrale werden mit steigender Flußrate kleiner. Dies ist auf die geringere Verweilzeit des Quecksilbers in der Meßzelle bei höheren Flußraten zurückzuführen. Die Signale sind jedoch aufgrund von diffusionsbedingten Peakverbreiterungen bei niedrigen Flußraten flacher, so daß sich für die Signalhöhen ein Maximum bei 30 - 40 ml/min ausbildet.

Ein Vergleich der Kurven mit und ohne Kohlendioxid im Trägergasstrom zeigt, daß die Quenching-Effekte bei steigender Flußrate aufgrund einer geringeren Kohlendioxidkonzentration im Gasgemisch abnehmen. Die Kurven haben jedoch prinzipiell den gleichen Verlauf. Da das Optimum der Peakhöhe bei einer Flußrate von ca. 30 - 40 ml/min liegt, scheinen diese Flußraten für das zu entwickelnde SFC-AFS-System gut geeignet.

3.1.2.3. Quenching bei Zusatz von Modifiern zum überkritischen Kohlendioxid

Quenchingeffekte im AFS-Detektor können auch durch Modifieranteile hervorgerufen werden. Zur Abklärung dieses Effekts wurde das Quenching einer Kohlendioxid/Methanol-Mischung mit 8% Modifiiergehalt untersucht und mit dem von reinem Kohlendioxid verglichen. Die Versuche wurden analog zu der im vorhergehenden Kapitel 3.1.2.2 beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt. Der Vergleich mit der Versuchsreihe ohne Modifierzusatz ist in Abbildung 24 dargestellt.

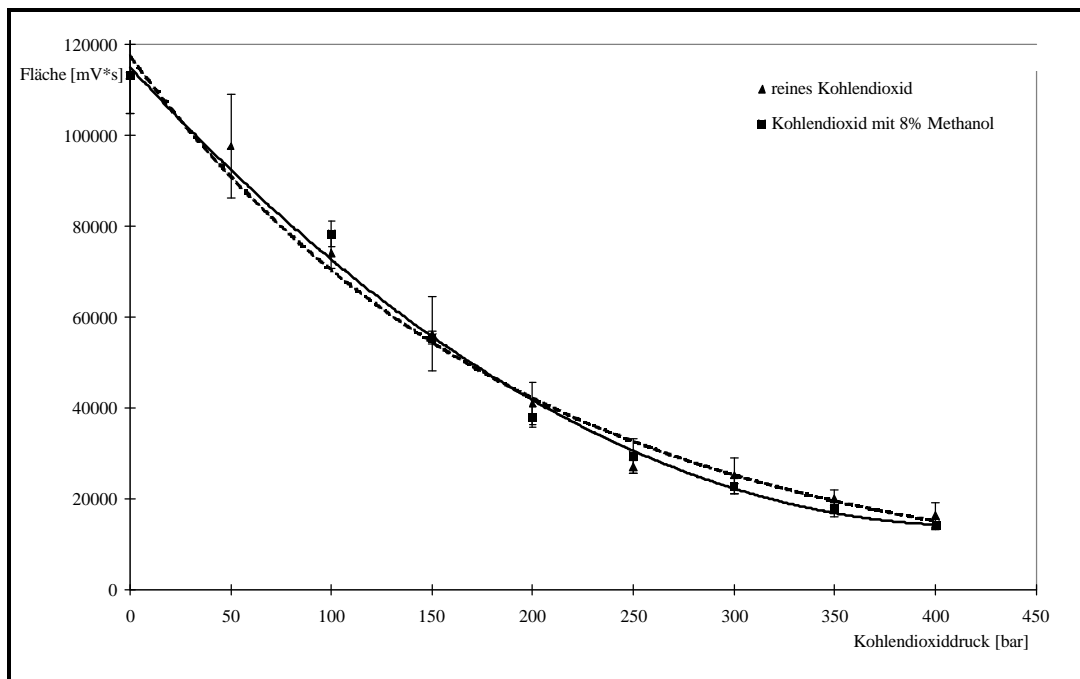


Abbildung 24: Peakfläche von 72,6 pg Quecksilber in Abhängigkeit vom SFC-Säulendruck von reinem CO₂ bzw. CO₂ mit 8% Methanol bei einer Argonflußrate von 35 ml/min (Die dargestellten Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall für $P=95\%$ und $F=4$ dar).

Es treten keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden mobilen Phasen auf, so daß der Einsatz von Methanol als Modifier von daher keine Nachteile aufweist.

3.1.3. Erzeugung des elementaren Quecksilbers im SFC-AFS-System

Da der AFS-Detektor nur Quecksilber(0) registriert, müssen die von der SFC-Trennsäule kommenden quecksilberorganischen Verbindungen vor der Überführung in den Detektor unter Bildung von elementarem Quecksilber zersetzt werden. Dazu muß den Verbindungen Energie zugeführt werden, um die Bindungsenergie der Quecksilber-Kohlenstoff-Bindung (Bindungsenergie 50-200kJ/mol [28]) zu überwinden. Bei den Monoorganen ist das Quecksilber zudem je nach gewählter Derivatisierung mit einem zweiten Element verbunden, wobei diese Bindung stärker und somit schwerer zu spalten sein kann. So hat z.B. eine Quecksilber-Kohlenstoff-Bindung eine Bindungsenergie von 100 kJ/mol und eine Quecksilber-Schwefel-Bindung eine Bindungsenergie von 270 kJ/mol [352].

Für die Art der Energiezuführung zur Spaltung der quecksilberorganischen Verbindungen gibt es verschiedene Möglichkeiten, z.B.:

- Zuführung thermischer Energie (Pyrolyse)
- Bestrahlung mit UV-Licht
- Bestrahlung mit IR-Licht
- Mikrowellenbestrahlung
- Chemische Reduktion

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Pyrolyse und Photolyse unter Verwendung von UV-Licht zur Freisetzung des Quecksilber(0) aus den quecksilberorganischen Verbindungen studiert. Beide Methoden sind mit den anderen Komponenten des SFC-AFS-Systems gut kompatibel und relativ einfach zu realisieren.

3.1.3.1. Pyrolytische Zersetzung quecksilberorganischer Verbindungen im Interface der SFC-AFS-Kopplung

Die Zuführung thermischer Energie stellt die einfachste Möglichkeit dar, quecksilberorganischen Verbindungen unter Freisetzung von Quecksilber(0) zu zersetzen und wurde mit Hilfe eines in den Gasstrom installierten Röhrenofens realisiert. Die Pyrolyse kann sowohl im überkritischen Zustand als auch nach der Restriktion des überkritischen Fluids erfolgen.

3.1.3.1.1. Pyrolyse im überkritischen Zustand

Aufgrund einer längeren Verweilzeit im Pyrolyseofen und geringerer zu erwartender Peakverbreiterungen im Interface erscheint es günstig, die Pyrolyse im überkritischen Fluid durchzuführen. Der dafür etablierte Aufbau ist in Abbildung 25 dargestellt.

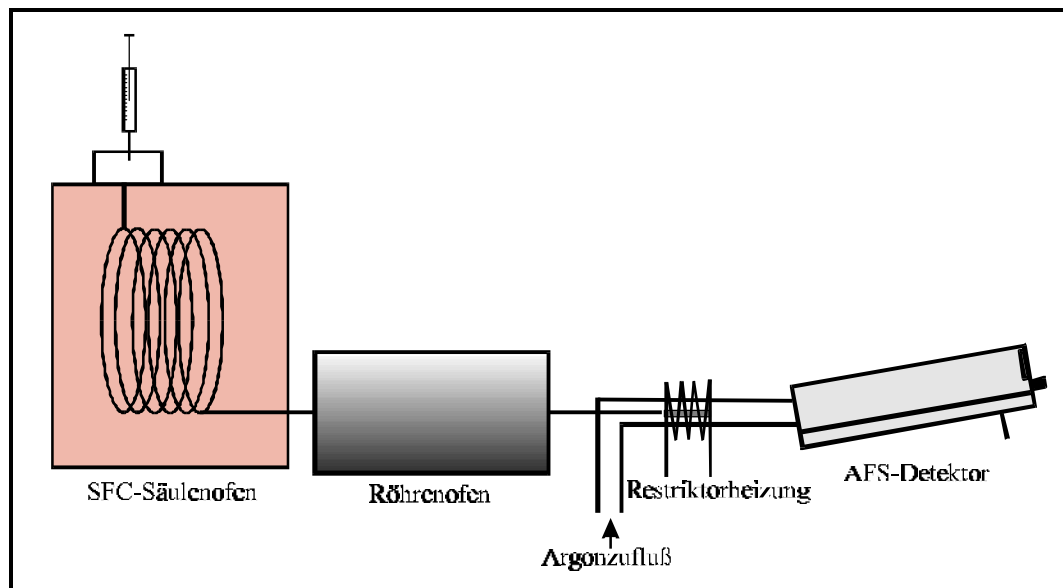


Abbildung 25: Aufbau der SFC-AFS-Kopplung für die Pyrolyse im überkritischen Zustand.

Die von der SFC kommenden quecksilberorganischen Verbindungen werden vor dem Restriktor in einem Röhrenofen bei 700°C thermisch zersetzt. Da sich bei diesen Temperaturen die Beschichtung der SFC-Kapillaren langsam auflöst, ist eine mechanische Stabilisierung der Kapillare erforderlich, um ihren Bruch zu verhindern. Dies gelingt durch Fixierung in einer Kapillare aus Titan. Die aus dem Restriktor austretenden Komponenten werden durch einen Argonstrom bei einer Flußrate von 35 ml/min (vgl. Kapitel 3.1.2.2) in die Meßzelle des AFS transportiert und das gebildete elementare Quecksilber detektiert. Trotz der hohen Temperaturen im Röhrenofen ist eine Heizung des Restriktors erforderlich, da er ansonsten aufgrund des Joule-Thomson-Effekts zufriert. Alle medienberührenden Teile bestehen aus Teflon bzw. Quarz.

Bei den mit dieser Apparatur durchgeführten Untersuchungen stellte sich als Nachteil heraus, daß die Retentionszeiten der Verbindungen langsam zu längeren Zeiten verschoben werden und sich der Restriktor nach ca. 100 Injektionen ganz zusetzt, so daß er ausgewechselt werden muß. Ursache für die Verschiebung der Retentionszeiten dürfte sein, daß sich der Restriktor, der aus einer porösen Fritte als festem Fließwiderstand besteht, langsam mit Pyrolyseproduk-

ten des Lösungsmittels und den enthaltenen Komponenten zusetzt. Das System ist in dieser Form daher nicht für die Routineanalytik geeignet.

3.1.3.1.2. Pyrolyse nach der Restriktion

Die beschriebenen Probleme sind nicht zu erwarten, wenn die Pyrolyse nach der Restriktion des überkritischen Fluids erfolgt. Der dazu notwendige Umbau der Anlage ist in Abbildung 26 veranschaulicht.

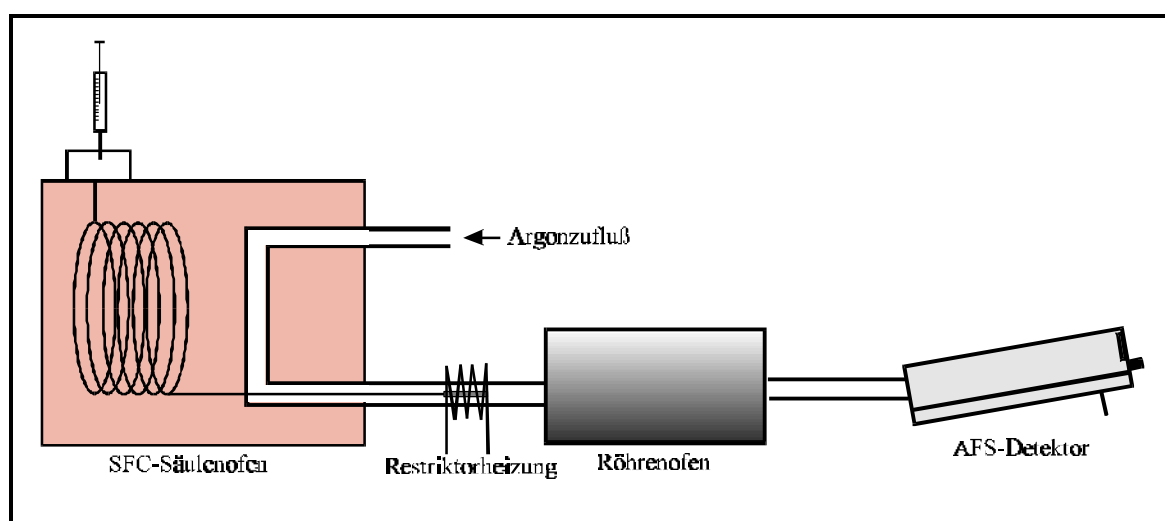


Abbildung 26: Aufbau der SFC-AFS-Kopplung für die Pyrolyse nach der Restriktion.

Das den Restriktor umspülende Argon wird im SFC-Ofen vorgewärmt und fördert die aus dem Restriktor austretenden Komponenten in den Röhrenofen, in dem die quecksilberorganischen Verbindungen in einem Quarzrohr pyrolysiert werden. Das entstehende elementare Quecksilber wird anschließend im AFS detektiert.

Wie erwartet treten bei diesem Aufbau die bei der Pyrolyse im überkritischen Zustand beschriebenen Probleme nicht auf. Die Retentionszeiten sind auch über längere Zeiträume gut reproduzierbar und ein Auswechseln des Restriktors ist nicht mehr notwendig.

Bei der Optimierung des entwickelten Interfaces sind die Temperatur bei der Pyrolyse im Röhrenofen sowie die verwendete Argonflußrate zu berücksichtigen. Da lediglich diese beiden Parameter zu beachten sind, wurden die Variablen einzeln optimiert, um die jeweiligen Effekte besser beurteilen zu können.

Für die Untersuchungen wurde ein Multistandard in Methylenchlorid eingesetzt, der jeweils 20 µg Hg/ml Dimethylquecksilber, Diphenylquecksilber, Methylquecksilberchlorid, Ethoxyethylquecksilberchlorid sowie Phenylquecksilberchlorid enthält. Als analytische Trennsäule wurde bei den Untersuchungen eine 10 m Biphenyl-30-Säule mit einem Innendurchmesser von 100 µm und einer Filmdicke von 0,5 µm eingesetzt, die mit einem 5 m Retentiongap versehen war. Die Chromatogramme wurden isotherm bei 80 °C und einem Druckgradienten von 10 bar/min nach 10 min 100 bar isobar aufgenommen. Beispielhaft ist in Abbildung 27 ein unter diesen Bedingungen aufgenommenes Chromatogramm dargestellt.

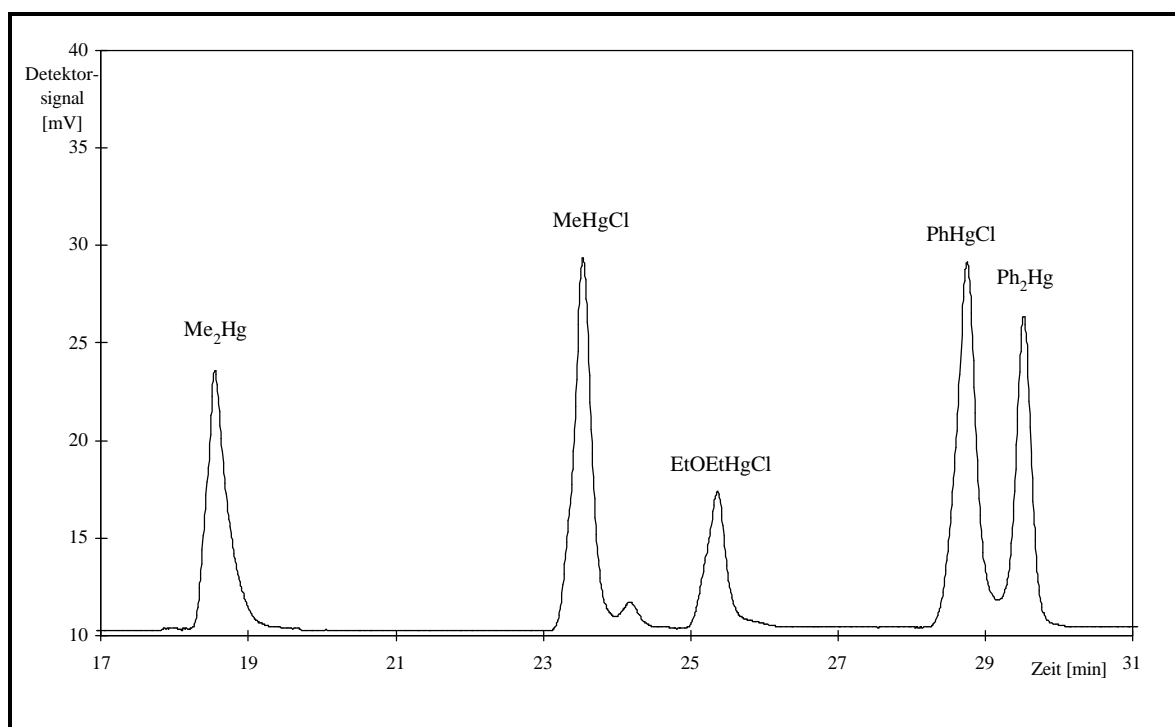


Abbildung 27: Chromatogramm eines Multistandards quecksilberorganischer Verbindungen (enthält je 20 µg Hg/ml Me₂Hg, MeHgCl, EtOEtHgCl, PhHgCl und Ph₂Hg). Überkritisches Fluid: CO₂; Trennsäule: 10 m Biphenyl-30 mit 5 m Retentiongap; Chromatographische Bedingungen: 80 °C isotherm, 10 min 100 bar, dann Druckgradient 10 bar/min; Pyrolysetemperatur: 700 °C; Argonflußrate: 40 ml/min.

3.1.3.1.2.1. Variation der Argonflußrate

Die aus dem Restriktor austretenden Gase werden vom Argonstrom durch den Pyrolyseofen in die Meßzelle des AFS transportiert. Der Argonfluß beeinflusst daher die Verweilzeit der Verbindungen im Pyrolyseofen sowie in der Meßzelle des AFS. Des weiteren verändert sich

bei seiner Variation die Verweilzeit, die durch auftretende Diffusionsprozesse sowie Änderung der Strömungscharakteristik Einfluß auf die Schärfe der erhaltenen Signale hat, im gesamten Interface.

Zur Abklärung dieses Einflusses wurde unter Beibehaltung der Pyrolysetemperatur von 700°C die Argonflußrate zwischen 20 und 65 ml/min variiert. Die auf eine Argonflußrate von 40 ml/min normierten Ergebnisse dieser Meßreihe sind in Abbildung 28 und Abbildung 29 dargestellt.

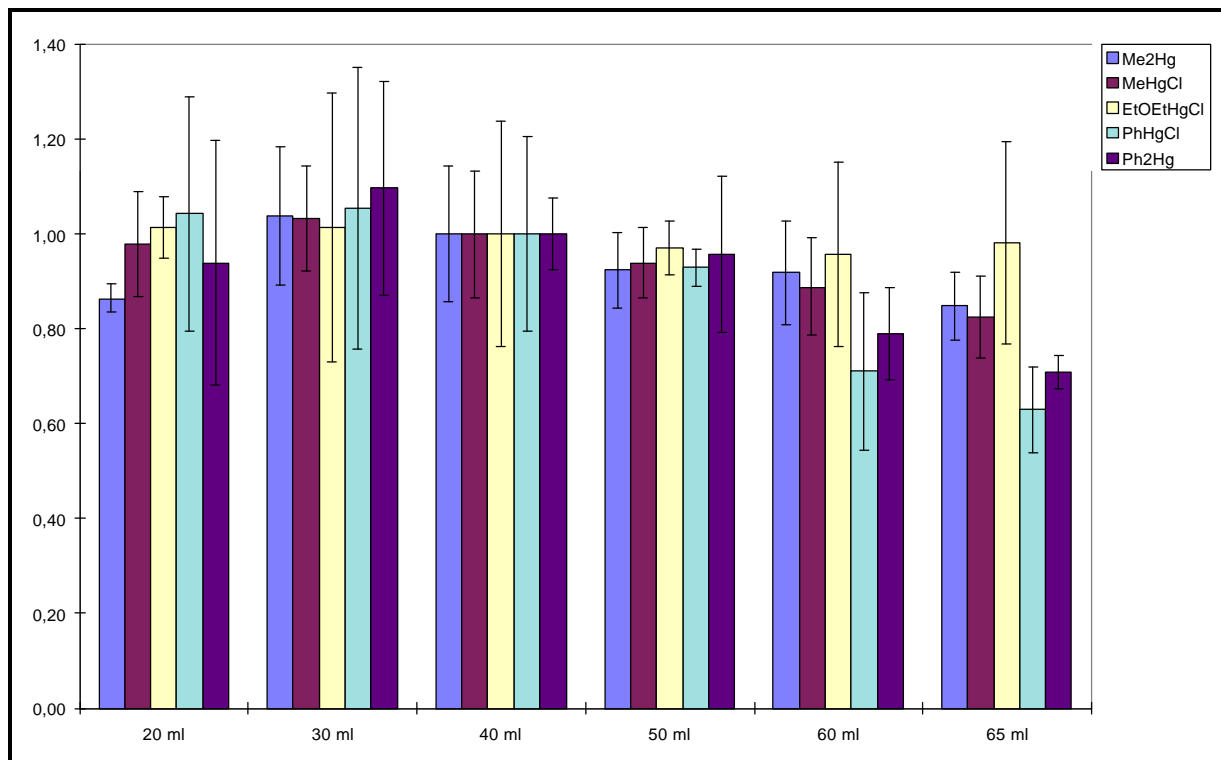


Abbildung 28: Änderung der Signalfläche in Abhängigkeit von der Argonflußrate (Die dargestellten Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall für $P=95\%$ und $F=3$ dar).

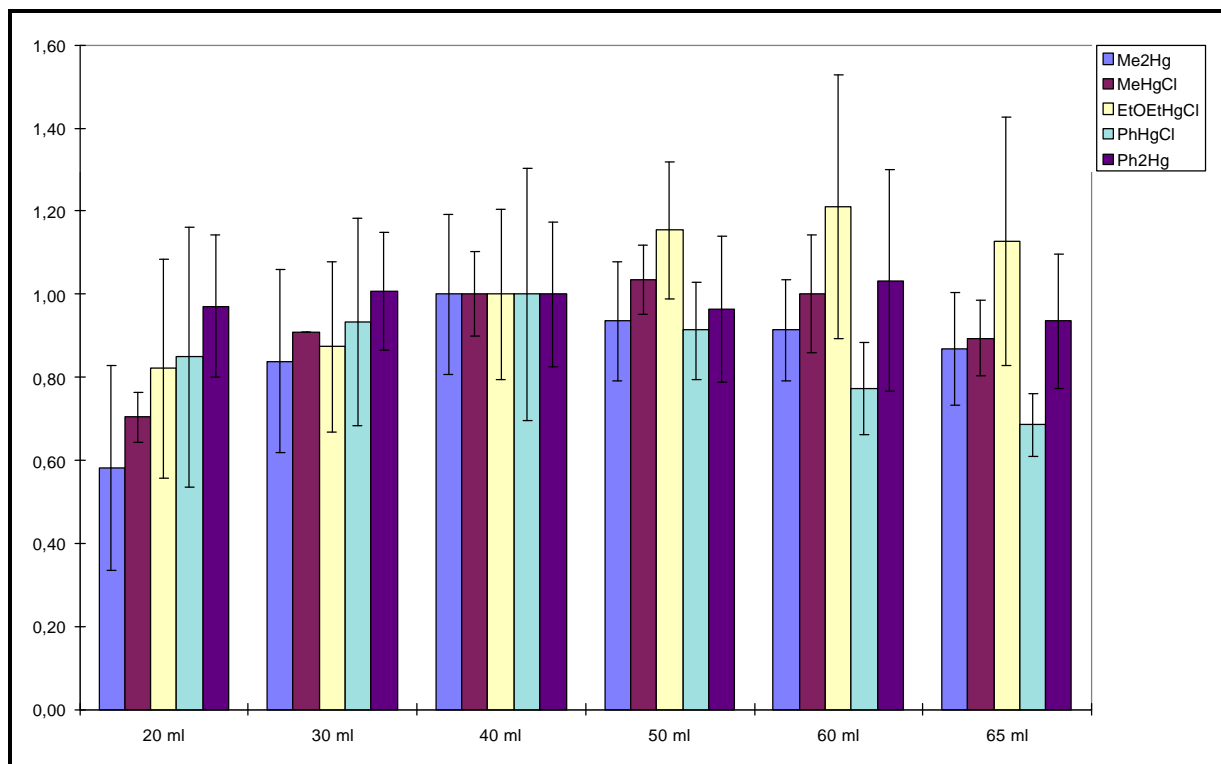


Abbildung 29: Änderung der Signalthöhe in Abhängigkeit von der Argonflußrate (Die dargestellten Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall für $P=95\%$ und $F=3$ dar).

Für alle untersuchten Verbindungen wird ein ähnlicher Verlauf registriert. Sowohl zu hohen als auch zu niedrigen Flußraten wird ein Abfall der Signalthöhe sowie -fläche beobachtet. Das Maximum der Signalthöhen ist gegenüber dem der Signalflächen zu höheren Flußraten verschoben. Der Abfall bei kleineren Flußraten ist auf die längere Verweilzeit im Interface und die damit verbundene diffusionsbedingte Peakverbreiterung zurückzuführen.

Der Abfall zu größeren Flußraten ist damit zu erklären, daß bei einer Verringerung der Verweilzeit in der AFS-Meßzelle die Fluoreszenzausbeute abnimmt (vgl. Kapitel 3.1.2.2). Zudem ist es möglich, daß die quecksilberorganischen Verbindungen durch die kürzere Kontaktzeit im Pyrolyseofen nur unvollständig zu elementarem Quecksilber zersetzt werden. Bei geringeren Argonflußraten erhöht sich allerdings nicht nur die Verweilzeit in der AFS-Meßzelle und dem Pyrolyseofen, sondern auch der Anteil des Kohlendioxids im Argon/Kohlendioxid-Gemisch. Dies hat ein vermehrtes Quenching zur Folge, so daß bei geringen Argonflußraten wieder kleinere Signale registriert werden. Ferner erhöht sich die Verweilzeit der Verbindungen im Interface, was durch Diffusionsprozesse zu Peakverbreiterung führt.

Auffällig ist der Verlauf der Abhängigkeit des Ethoxyethylquecksilberchlorid-Signals von der Argonflußrate. Während die Peakfläche nur wenig variiert, liegt das Maximum der Peakhöhe bei vergleichsweise hohen Flußraten. Dies ist damit zu erklären, daß das Ethoxyethylquecksil-

berchlorid die thermolabilste der untersuchten Verbindungen ist und somit relativ leicht pyrolysiert werden kann.

Da die meisten Verbindungen ihre maximale Peakhöhe bei 40 ml/min aufweisen und für die Nachweisgrenzen die Peakhöhen entscheidend sind, wurde für die weiteren Untersuchungen diese Argonflußrate eingeregelt.

3.1.3.1.2.2. Variation der Pyrolysetemperatur

Als zweite Variable war die bei der Pyrolyse eingesetzte Temperatur im Röhrenofen zu optimieren. Dazu wurde bei einer konstanten Argonflußrate von 40 ml/min die Pyrolysetemperatur zwischen 300 und 800°C variiert. Da durch die Variation der Temperatur keine Veränderung der Signalform hervorgerufen wird, werden im folgenden nur die Peakintegrale diskutiert. Die auf 700°C normierten Ergebnisse sind in Abbildung 30 dargestellt.

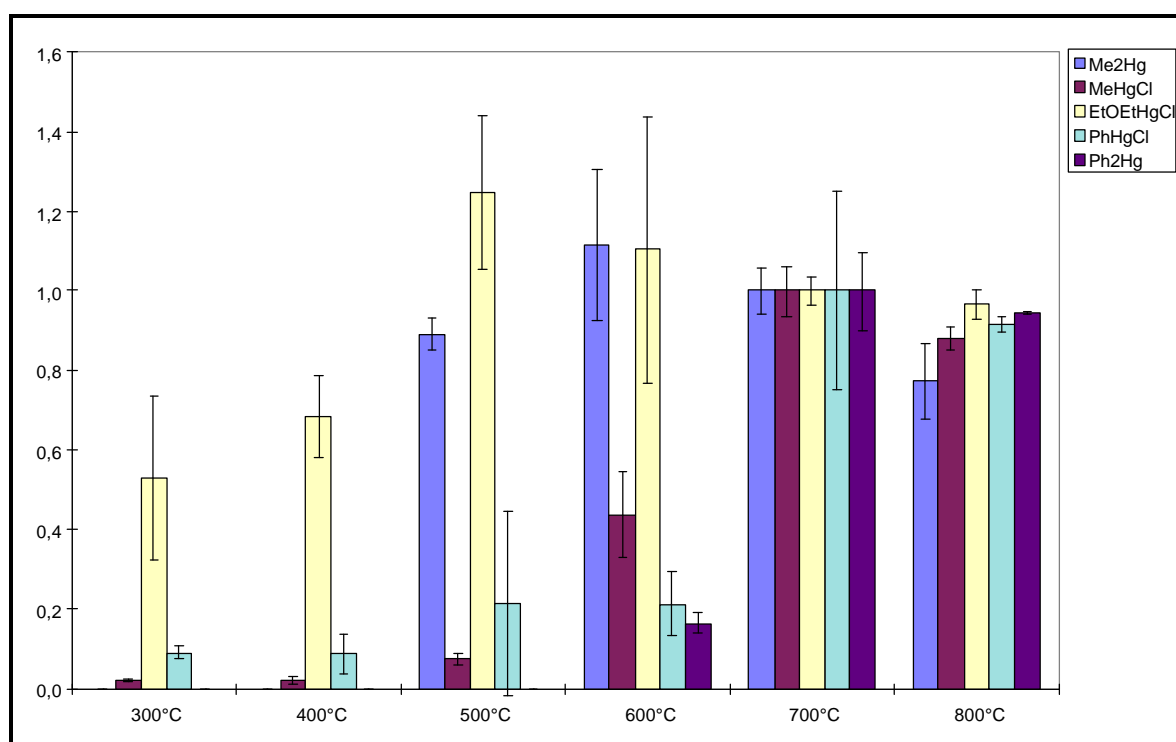


Abbildung 30: Änderung der Peakintegrale in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur (Die dargestellten Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall für $P=95\%$ und $F=3$ dar).

Wie zu erwarten ist, steigen die Peakintegrale mit der Temperatur bis zu einem Maximalwert an. Das Pyrolyseverhalten der verschiedenen Verbindungen unterscheidet sich aufgrund ihrer

unterschiedlichen Thermolabilität deutlich. So fällt auf, daß insbesondere das besonders thermolabile Ethoxyethylquecksilberchlorid bereits bei relativ niedrigen Temperaturen zu einem großen Anteil zersetzt wird. Bei 300°C wird schon etwa die Hälfte des Maximalwerts erreicht. Für die meisten Verbindungen wird eine effektive Zersetzung erst bei deutlich höheren Temperaturen festgestellt. Bei 700°C werden alle untersuchten Verbindungen gut zersetzt. Eine Erhöhung der Temperatur auf 800°C bringt keine weitere Steigerung, so daß davon ausgegangen werden kann, daß die Zersetzung ab 700°C vollständig erfolgt. Für die weiteren Arbeiten wurde daher diese Temperatur gewählt.

3.1.3.1.2.3. Variation des Abstands zwischen Restriktorheizung und Pyrolyseofen

Da der Restriktor aufgrund des Joule-Thomson-Effekts ohne Wärmezufuhr zufrieren würde, ist seine Heizung notwendig. Der Restriktor wird bei den hohen erforderlichen Temperaturen von 700°C im Röhrenofen der SFC-AFS-Kopplung allerdings zerstört, so daß eine direkte Einführung des Restriktors in den Pyrolyseofen nicht möglich, sondern eine getrennte Heizzone für den Restriktor notwendig ist. Verwendet wurde hierfür eine Ausheizereinheit (für Amalgamzusatz MHS-20 von Perkin Elmer) und über einen Trafo die Temperatur auf ca. 350°C geregelt. Werden die beiden Heizungen direkt aneinander geschoben, so werden ca. 1 cm der mit dem Argon/Kohlendioxid-Gemisch durchströmten Quarzröhre nicht direkt beheizt. Um abzuklären, ob die dabei entstehende „Kühlzone“ problematisch ist, wurde der Einfluß des Abstands der beiden Heizungen voneinander auf die erhaltenen Signale mit Hilfe eines Gemischs von je 10 µg/ml Dimethylquecksilber und Methylquecksilberchlorid in Methylenchlorid untersucht. Die auf das Ergebnis bei direkt aneinandergeschobenen Heizungen (Abstand 0 cm) normierten Ergebnisse sind in Abbildung 31 zusammengefaßt.

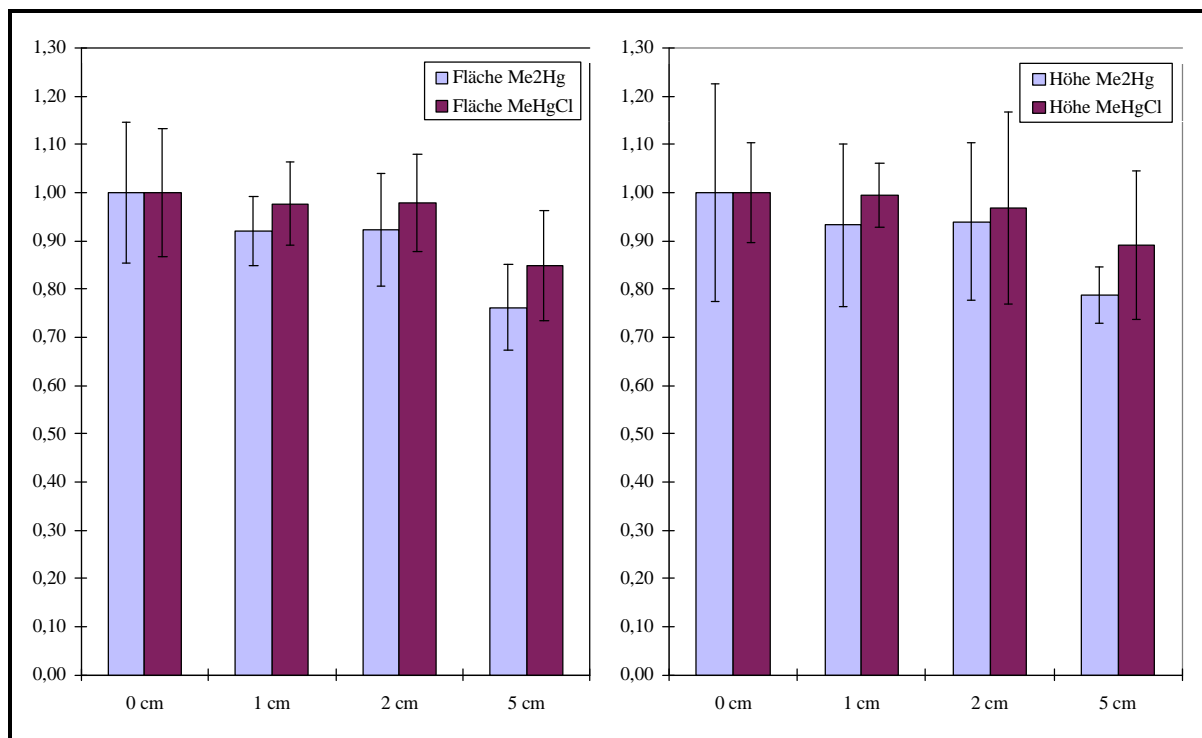


Abbildung 31: Änderung der Peakflächen und -höhen in Abhängigkeit vom Abstand zwischen der Restriktorheizung und dem Pyrolyseofen (Die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall für $P=95\%$ und $F=3$ dar).

Erwartungsgemäß werden die Signale mit größer werdendem Abstand der beiden Heizzonen etwas kleiner. Da auch die Intergale kleiner werden, ist davon auszugehen, daß bei großen Abständen ein Teil der quecksilberorganischen Verbindungen auf dem Weg zwischen Restriktor und Pyrolyseofen adsorbiert und somit nicht detektiert wird.

Überraschend ist, daß sich Dimethylquecksilber (Siedepunkt 96°C [11]) und Methylquecksilberchlorid (Schmelzpunkt 170°C [11]) trotz ihrer deutlich unterschiedlichen Flüchtigkeit und chemischen Eigenschaften im Verhalten praktisch nicht unterscheiden.

Da die Signale erst bei größeren Abständen zwischen den zwei Heizzonen kleiner werden, ist davon auszugehen, daß der apparativ vorhandene Abstand von etwa 1 cm zwischen den beiden Heizzonen unproblematisch ist.

3.1.3.2. Photolytische Zersetzung quecksilberorganischer Verbindungen im Interface der SFC-AFS-Kopplung

Eine Alternative zur Pyrolyse quecksilberorganischen Verbindungen für die Freisetzung des vom AFS detektierbaren Quecksilber(0) stellt die Photolyse unter Verwendung von UV-Strahlung dar. Ein Vorteil dieser Variante dürfte sein, daß bei geeigneter Wahl des Lösungsmittels dieses nicht zersetzt wird, so daß die bei der Pyrolyse im überkritischen Zustand auftretenden Probleme mit der Verstopfung des Restriktors nicht zu erwarten sind. Während in der HPLC UV-Reaktoren häufig eingesetzt werden, ist diese Technik bisher für die Kapillar-SFC nicht angewendet worden.

3.1.3.2.1. Entwicklung eines UV-Reaktors für SFC

Es wurde zunächst ein Kapillar-SFC-Reaktor entwickelt und in das Interface des gekoppelten SFC-AFS-Systems integriert. Hierzu erschien es sinnvoll, ein zu HPLC-UV-Reaktoren analoges System zu etablieren. Bei HPLC-UV-Reaktoren wird eine UV-Niederdrucklampe mit Teflonkapillare umwickelt, durch die der zu photolysierende Analyt fließt.

In einem ersten Versuch wurde entsprechend die Niederdrucklampe eines HPLC-UV-Reaktors (Photochemischer Reaktor Typ "Helios" der Firma Gynkotek) mit ca. 2 m SFC-Kapillare (195 µm Außendurchmesser, 50 µm Innendurchmesser) umwickelt. Die Kapillare wurde mit einem Restriktor verbunden und die austretenden Komponenten mit einem Argonstrom in den AFS-Detektor transportiert. Bei der Injektion quecksilberorganischer Verbindungen konnten bei eingeschalteter UV-Lampe allerdings keine Signale registriert werden, was auf eine mangelnde UV-Transparenz der Polyimid-Beschichtung der Kapillare, die deren leichtes Zerschneiden verhindert, zurückzuführen ist. Es erwies sich als notwendig, diese Beschichtung zu entfernen. Ohne die Polyimidschicht sind die Kapillaren allerdings so brüchig, daß eine Wicklung unbeschichteter Kapillare um die UV-Lampe nicht möglich war. Ihre Entfernung mußte daher nach der Umwicklung der Lampe mit dem in Abbildung 32 veranschaulichten Aufbau erfolgen.

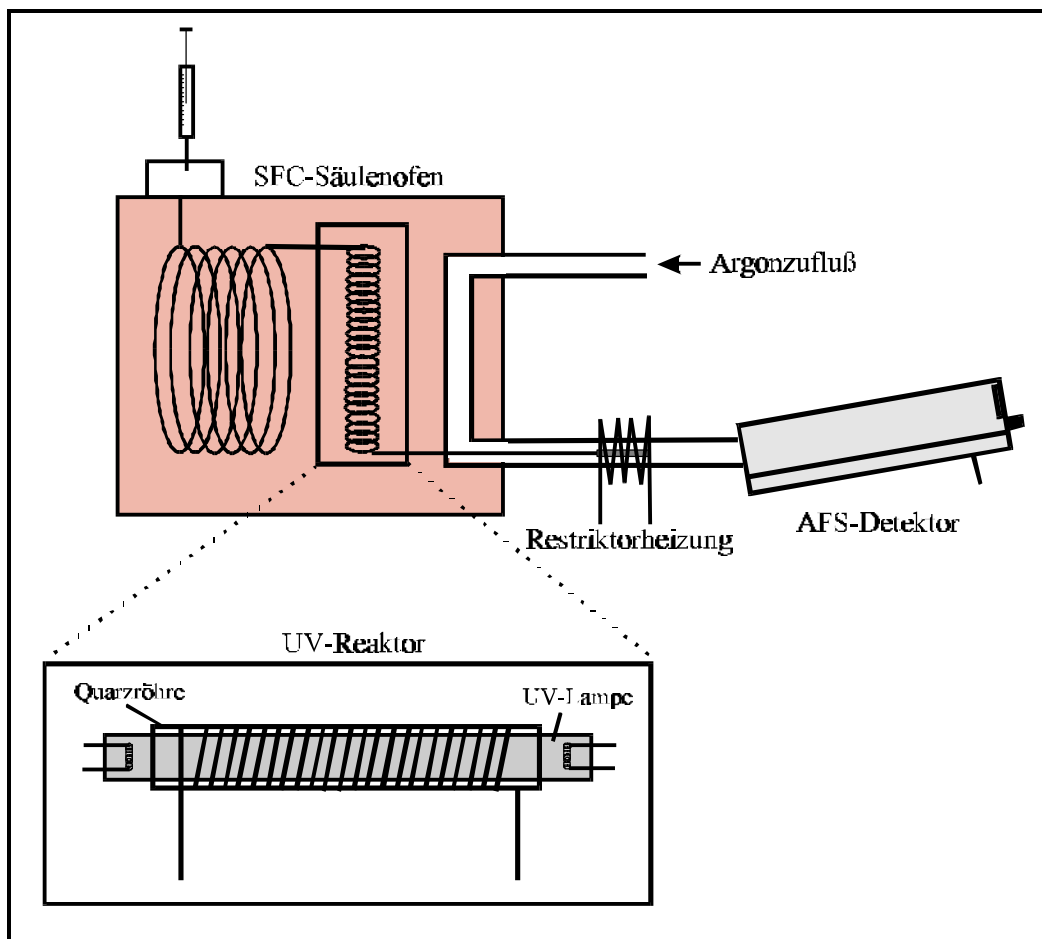


Abbildung 32: Aufbau der SFC-AFS-Kopplung für die Photolyse der quecksilberorganischen Verbindungen.

Um eine genau über die UV-Niederdrucklampe passende Quarzhöhre (Innendurchmesser: 1,6 cm, Außendurchmesser: 2,0 cm) wird mit Polyimid beschichtete Kapillare gewickelt und an den Enden der Quarzhöhre mit Teflonband fixiert. Mittels eines Gebläsebrenners wird anschließend die Polyimid-Beschichtung abgebrannt. Diese Prozedur erfordert aufgrund der großen Brüchigkeit der unbeschichteten Kapillare einiges Geschick und Erfahrung. Anschließend wird die Quarzhöhre über die Niederdrucklampe geschoben und in den UV-Reaktor eingebaut. Um in der SFC unter Umständen problematische Kühlzonen zu vermeiden, wurde die Niederdrucklampe in ein Aluminiumgehäuse eingebaut und direkt in den SFC-Ofen gestellt. Mit dem beschriebenen Aufbau können quecksilberorganische Verbindungen bei der Verwendung photostabiler Lösungsmittel wie Methanol und Hexan detektiert und erwartungsgemäß eine langsame Verstopfung des Restriktors vermieden werden.

3.1.3.2.2. Optimierung des Photolyse-Interfaces für die SFC-AFS-Kopplung

Wie beim Pyrolyse-Interface haben auch bei der Photolyse zwei Variable Einfluß auf das Ergebnis: Die Länge der Bestrahlungsstrecke und damit die Bestrahlungszeit sowie die Flußrate des Argons, das die aus den Restriktor austretenden Komponenten in die Meßzelle des AFS transportiert. Da beim Photolyseinterface das elementare Quecksilber bereits im überkritischen Fluid gebildet wird, entspricht die Abhängigkeit der erhaltenen Signale von der Argonflußrate der von in das Argon/Kohlendioxid-Gemisch injizierten Quecksilbergasstandards, die bereits im Kapitel 3.1.2.2 vorgestellt wurde. Die optimale Argonflußrate liegt demnach bei etwa 40 ml/min, so daß für die Variation der Bestrahlungsstrecke diese Argonflußrate gewählt wurde.

Die Abhängigkeit der Größe der Chromatographiesignale von der Länge der Bestrahlungsstrecke wurde mit Hilfe eines je 100 µg/ml Dimethylquecksilber und Diphenylquecksilber enthaltenden Standards in Hexan sowie eines je 100 µg/ml Methylquecksilberchlorid, Ethoxyethylquecksilberchlorid und Phenylquecksilberchlorid enthaltenden Standards in Methanol untersucht.

Die Bestrahlungsstrecken bestanden aus durch Abbrennen der Polyimidbeschichtung hergestellter Quarzkapillare mit einem Innendurchmesser von 50 µm und einem Außendurchmesser von 195 µm. Auf diese Weise entstanden Bestrahlungsstrecken mit ca. 1,7, 4 und 10 m abgebrannter Kapillare.

Als analytische Trennsäule fand eine 10 m SB Biphenyl-30-Säule mit einem Innendurchmesser von 100 µm und einer Filmdicke von 0,5 µm Verwendung, die mit einem 5 m Retention-gap versehen war. Die Chromatogramme wurden isotherm bei 80°C und einem Druckgradienten von 10 bar/min nach 10 min 100 bar isobar aufgenommen.

Zum Vergleich der erhaltenen Ergebnisse bei der Variation der Bestrahlungsstrecke mit denen der Pyrolyse wurden die Standards unter gleichen Bedingungen ebenfalls mit dem Pyrolyseinterface bestimmt. In Abbildung 33 sind die auf die Werte des Pyrolyseinterface normierten Ergebnisse gegenübergestellt.

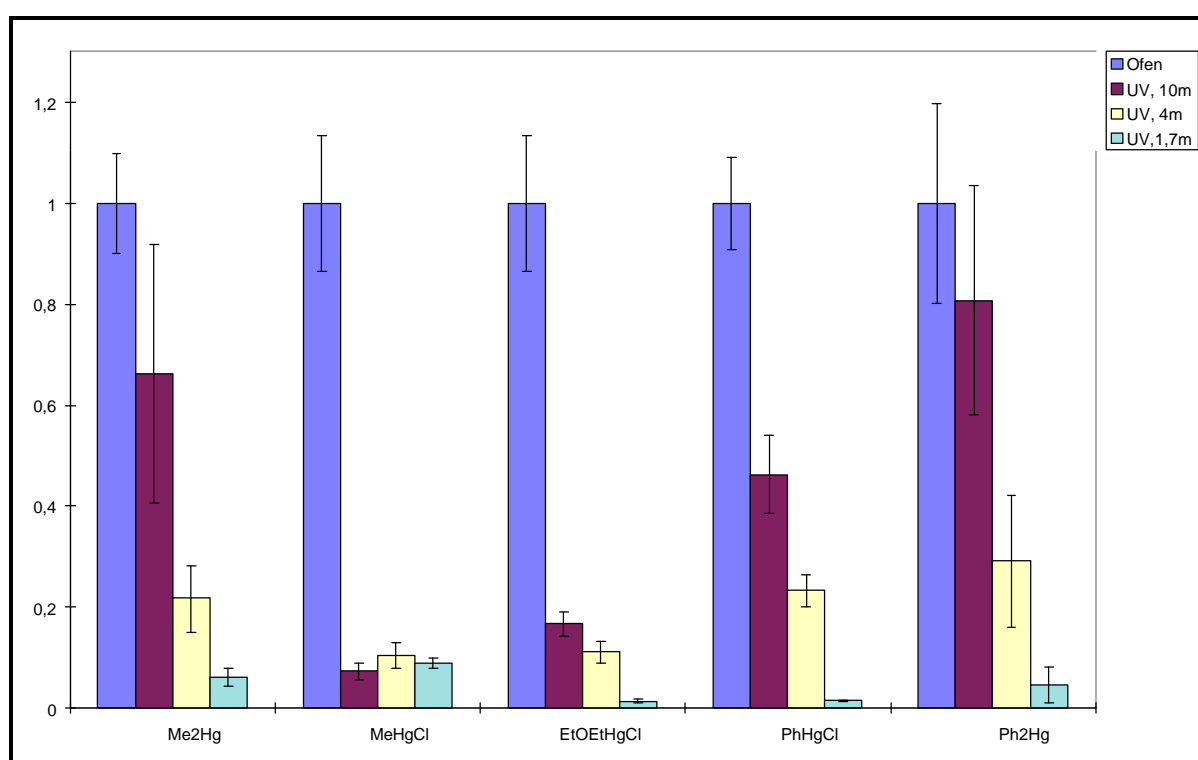


Abbildung 33: Variation der Bestrahlungsstrecke des UV-Reaktors, Vergleich der erhaltenen Peakintegrale mit denen des Pyrolyse-Interface (Die dargestellten Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall für $P=95\%$ und $F=3$ dar).

Die für die verschiedenen untersuchten Verbindungen erhaltenen Peakintegrale liegen selbst bei einer Bestrahlungsstrecke von 10 m niedriger als bei der Pyrolyse. Mit Ausnahme von Methylquecksilberchlorid zeigen die quecksilberorganischen Verbindungen bei Verlängerung der Bestrahlungsstrecke allerdings eine deutlich ansteigende Tendenz, wobei zwischen den verschiedenen Verbindungen große Unterschiede in der Effizienz der Photolyse bestehen. Auf den ersten Blick überraschend ist, daß das Ethoxyethylquecksilberchlorid, welches bei der Pyrolyse das labilste Verhalten aufweist, im Photolysereaktor relativ stabil ist.

Das beobachtete Verhalten ist auf die unterschiedliche Fähigkeit der Verbindungen zurückzuführen, die Strahlungsenergie aufzunehmen. In Abbildung 34 bis Abbildung 36 sind die UV-Spektren der untersuchten Monoorganoquecksilber(II)verbindungen dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Substanzen bei der Wellenlänge der im UV-Reaktor eingesetzten Quecksilberdampfampe von 253,7 nm unterschiedliche Extinktionen aufweisen. Während Methylquecksilberchlorid nur geringfügig mit der Strahlung dieser Wellenlänge wechselwirken kann, ist die Wechselwirkung bei Phenylquecksilberchlorid am größten. Ethoxyethylquecksilberchlorid nimmt eine Mittelstellung ein. Die gleiche Rangfolge wird bei der Ausbeute im Photoreaktor gefunden.

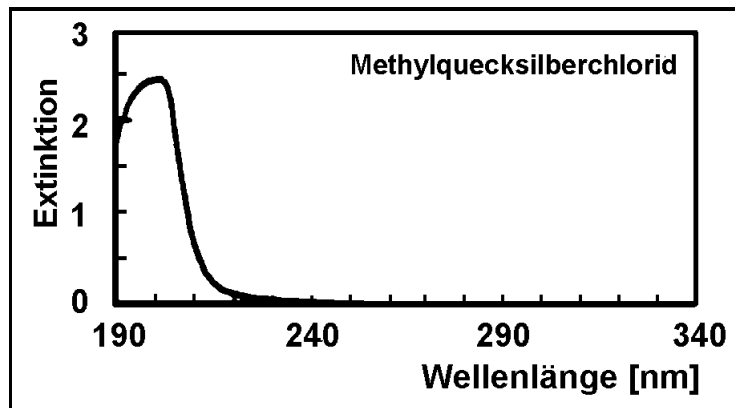


Abbildung 34: UV-Spektrum von Methylquecksilberchlorid [34].

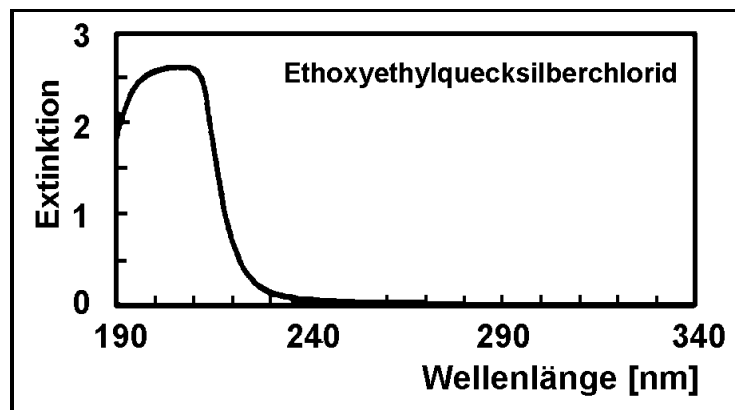


Abbildung 35: UV-Spektrum von Ethoxyethylquecksilberchlorid [34].

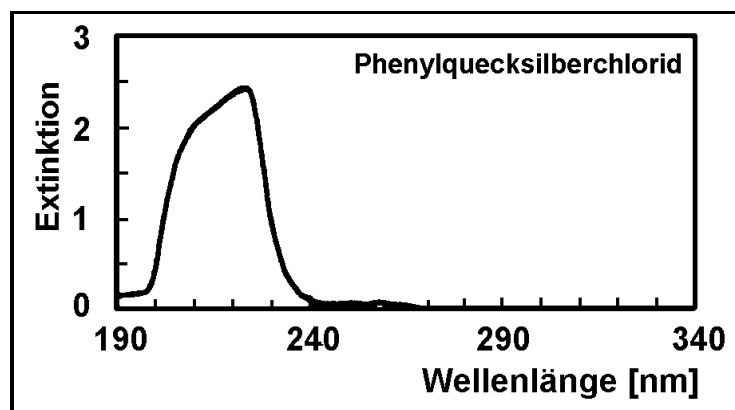


Abbildung 36: UV-Spektrum von Phenylquecksilberchlorid [34].

Durch eine weitere Verlängerung der Bestrahlungsstecke ist damit zu rechnen, daß für die meisten der untersuchten Verbindungen deutliche Verbesserungen der Ergebnisse erzielt werden können. Da dies technisch jedoch schwierig ist, kann alternativ auch der Innendurchmesser der verwendeten Quarzkapillare erhöht werden. So vergrößert sich das Volumen der Ka-

pillare und damit die Verweilzeit im UV-Reaktor um den Faktor 4, wenn statt der 50µm Kapillare eine mit einem Innendurchmesser von 100µm verwendet wird. Desweiteren kann durch den Einsatz von Restriktoren mit erhöhtem Flußwiderstand die Verweilzeit im UV-Reaktor erhöht werden. Sowohl eine deutliche Erhöhung des bestrahlten Kapillarvolumens als auch eine Absenkung der Flußrate sind allerdings mit einer deutlichen Erhöhung der Chromatographiezeiten verbunden und daher problematisch.

Für Methylquecksilberchlorid werden bei den verschiedenen Bestrahlungsstrecken nahezu gleichbleibend kleine Signale erhalten. Hier ist auch durch eine Verlängerung der Bestrahlungszeit nicht zu erwarten, daß die erhaltenen Ergebnisse mit denen der Pyrolyse vergleichbar werden. Überraschend ist allerdings, daß das Signal des Methylquecksilberchlorids bei der Bestrahlungsstrecke von 1,7 m größer als das aller anderen untersuchten Verbindungen ist und bei Verlängerung der Bestrahlungsstrecke in etwa konstant bleibt. Injektionen der Standardlösungen bei ausgeschalteter UV-Lampe zeigten aber, daß dieses Signal auch ohne Photolyse auftritt. Eine mögliche Erklärung ist die Zersetzung im auf etwa 350°C geheizten Restriktor.

Neben einer Verlängerung der Bestrahlungsstrecke ist durch eine Verbesserung der Strahlungsenergieübertragung auf die Quecksilberorganyle eine Verbesserung der Ausbeute im UV-Reaktor zu erwarten. Dies kann durch Einführung eines Chromophors in die quecksilberorganischen Verbindungen erreicht werden, da sich dadurch deren UV-Aktivität erhöht. Eine direkte Kombination mit einem Chromophor ist allerdings nur bei den Quecksilbermonoorganylen durchführbar, da die Diorganyle koordinativ abgesättigt sind. Die Monoorganyle wurden daher mit Benzylmercaptan (Zusatz eines 10-fachen Überschusses) zu den entsprechenden Thiolaten derivatisiert (siehe auch Kapitel 3.2.2.2) und mit dem SFC-AFS-System unter Einsatz des Photolyseinterfaces mit 10 m Bestrahlungsstecke untersucht.

Neben der Derivatisierung der quecksilberorganischen Verbindungen mit Chromophoren zur Verbesserung der Strahlungsenergieübertragung ist es denkbar, dem überkritischen Fluid einen Chromophor zuzusetzen, der die Energie aufnimmt und anschließend auf die quecksilberorganischen Verbindungen überträgt. Ein solcher Ansatz hat den Vorteil, daß er nicht auf die Monoorganyle beschränkt sondern auch auf die Diorganyle anwendbar ist. Dem Kohlendioxid wurden daher 5 mol% Toluol zugesetzt (vgl. Kapitel 3.1.1.2) und die Standards unter ansonsten gleichen Bedingungen injiziert.

Die Ergebnisse beider Versuche sind in Abbildung 37 den Ergebnissen der Photolyse ohne Zusätze und denen der Pyrolyse gegenübergestellt. Dabei sind die Werte erneut auf die Ergebnisse der Pyrolyse normiert.

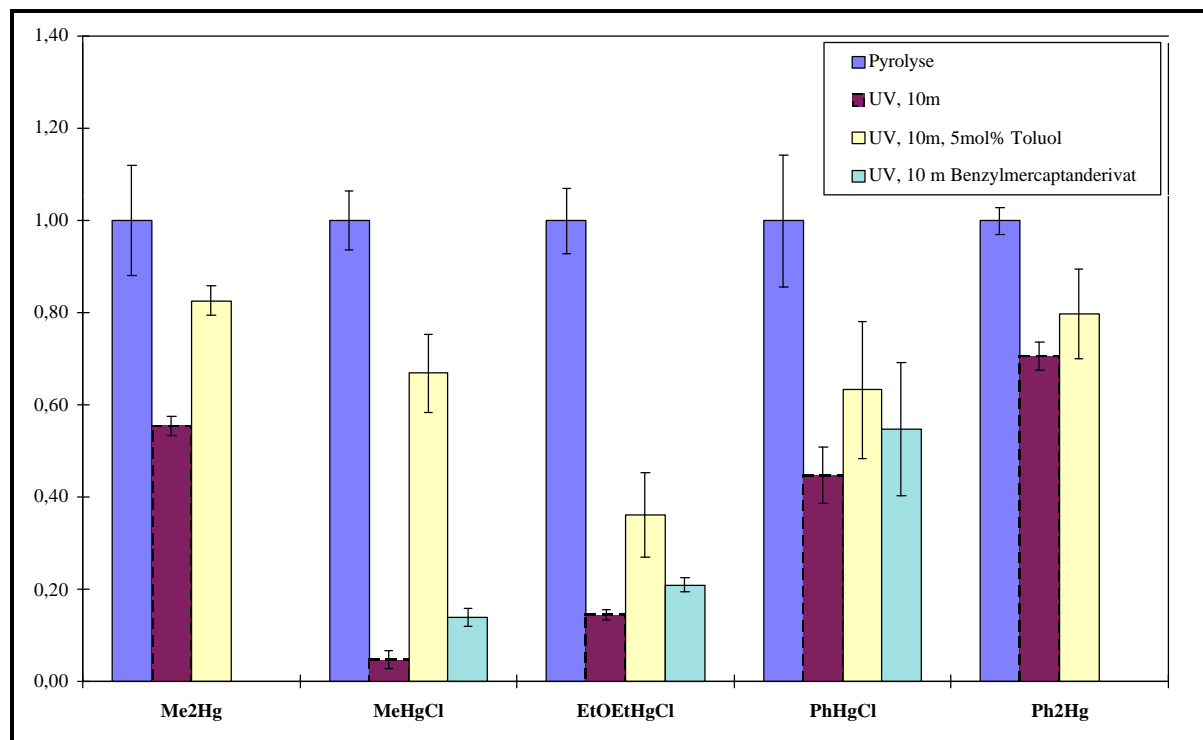


Abbildung 37: Vergleich der erhaltenen Peakintegrale der Photolyse nach Derivatisierung der Monoorganyle mit Benzylmercaptan sowie unter Zusatz von 5 mol% Toluol zum überkritischen Fluid mit der Photolyse ohne Zusätze und dem Pyrolyse-Interface (Die dargestellten Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall für $P=95\%$ und $F=3$ dar).

Durch Einführung des Chromophors wird tatsächlich eine Verbesserung der Quecksilber(0)-Freisetzung erreicht. Der Effekt ist beim Methylquecksilber(II), das ohne die Derivatisierung die geringste Quecksilber(0)-Freisetzung zeigt, mit einer Verdreifung des Signals am deutlichsten ausgeprägt.

Einen noch deutlicheren Effekt bewirkt der Zusatz von Toluol zum überkritischen Fluid. Für alle Verbindungen wird eine z.T. deutliche Erhöhung des gebildeten Quecksilber(0) beobachtet, da das Toluol aufgrund seiner hohen UV-Extinktion viel Strahlungsenergie aufnimmt und auf die quecksilberorganischen Verbindungen überträgt.

Leider verstopft der Restriktor beim Einsatz von Toluol als Modifier relativ schnell (ca. 1 Tag), da Polymere bei seiner Bestrahlung entstehen. Toluol kann die aufgenommene Strahlungsenergie einerseits in Form von Fluoreszenzstrahlung oder durch Stoßprozesse wieder abgeben, zum anderen kann die Energie zum direkten Bruch chemischer Bindungen führen [353, 354, 355]. Im letzteren Fall wird ein Benzylradikal als Zwischenprodukt gebildet, welches weiterreagiert und zur Bildung eines Polymers führt.

Der Einsatz von Toluol als Modifier im überkritischen Fluid zur Erhöhung der Ausbeute des UV-Reaktors für die Zersetzung quecksilberorganischer Verbindungen ist daher leider für einen Routinebetrieb nicht geeignet.

Sowohl die Einführung eines Chromophors in die quecksilberorganischen Verbindungen als auch sein Zusatz zum überkritischen Fluid verbessern die Quecksilber(0)-Ausbeuten des UV-Reaktors. Wie aber der in Abbildung 37 dargestellte Vergleich mit den Ergebnissen der Pyrolyse zeigt, werden bei der Photolyse für keine der untersuchten Verbindungen die Werte der Pyrolyse erreicht. Berücksichtigt man zudem, daß der Einsatz vom Modifiern wie Toluol aufgrund der Verstopfung der Restriktoren im Routinebetrieb nicht möglich ist, so fällt das Urteil noch deutlicher aus. Als weitere Nachteile der Photolyse gegenüber der Pyrolyse ist die Verlängerung der Chromatographiezeiten, die aus dem Einbau der Bestrahlungsstrecke resultiert, sowie die Beschränkung bei der Auswahl des Lösungsmittels zu nennen.

3.1.3.3. Fazit

Die Pyrolyse ist der Photolyse zur Zersetzung der quecksilberorganischen Verbindungen im Interface der SFC-AFS-Kopplung vorzuziehen. Erfolgt die Pyrolyse nach der Restriktion des überkritischen Fluids, werden gut reproduzierbare chromatographische Ergebnisse erhalten und das System arbeitet störungsfrei. Für alle untersuchten Verbindungen werden mit dieser Interfacevariante die besten Ausbeuten an elementarem Quecksilber erzielt.

Die weiteren Arbeiten wurden daher ausschließlich mit diesem System, dessen Aufbau in Abbildung 26 dargestellt ist, durchgeführt. Für die Interfacevariablen wurden dabei ausschließlich die bei der Optimierung des Systems ermittelten Bestwerte für die Interfacevariablen verwendet:

- Argonflußrate: 40 ml/min
- Pyrolysetemperatur: 700°C

3.1.4. Maximierung der Probenaufgabemenge

Für die mit einem gekoppelten chromatographischen Verfahren zu erreichenden Nachweisgrenzen ist neben der Nachweisstärke des verwendeten Detektors die injizierte Probenmenge

entscheidend. In der Kapillar-SFC werden für die Probenaufgabe entweder der Kapillar-Split oder der Time-Split-Injektor eingesetzt. Während beim Kapillar-Split-Injektor die aufzugebene Probenmenge durch das Splitverhältnis bestimmt wird, sind bei dem in dieser Arbeit verwendeten Time-Split-Injektor die Zeit, für die die Probenschleife in den Eluentenstrom geschaltet wird, sowie das Volumen der verwendeten Probenschleife ausschlaggebend (vgl. Kapitel 3.1.1.1).

In der Kapillar-SFC ist aufgrund der geringen Säuleninnendurchmesser (50 bzw. 100 μm) die Beladung der Trennsäule mit größeren Probenvolumina problematisch. So treten bei einem „Standardaufbau“ (Injektion direkt auf eine 10 m Trennsäule mit 50 μm Innendurchmesser) schon bei Injektionsvolumina ab 0,1 μl Überladungen der Trennsäulen auf [356]. Diese äußern sich z.B. in „Fronting“ oder „Peak-Splitting“. In Abbildung 38 ist ein Beispiel für die Auswirkung der Überladung der Trennsäule auf die Chromatographie quecksilberorganischer Verbindungen dargestellt. Im Extremfall sind keine Signale mehr zu erkennen.

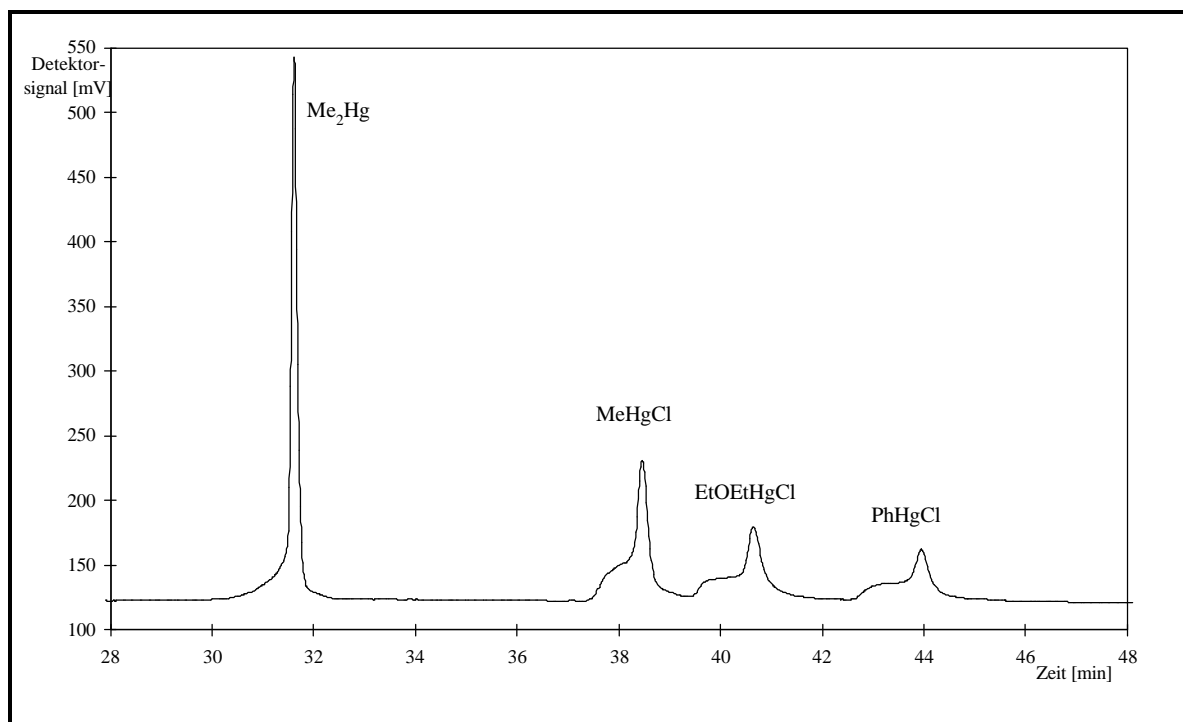


Abbildung 38: Chromatogramm eines Multistandards quecksilberorganischer Verbindungen bei Überladung der Trennsäule (enthält 5 μg Hg/ml Me_2Hg , MeHgCl , EtOEtHgCl und PhHgCl in CH_2Cl_2). Überkritisches Fluid: CO_2 ; Trennsäule: 10 m Biphenyl-30 mit 1,5 m Retentiongap (200 μm ID); Chromatographische Bedingungen: Injektionszeit 10 sec, 80°C isotherm, 10 min 50 bar, dann Druckgradient 10 bar/min.

Will man die Injektion größerer Probenmengen ohne Verschlechterung des chromatographischen Verhaltens ermöglichen, so müssen geeignete Maßnahmen zur Fokussierung der Analyten und Abtrennung des Lösungsmittels ergriffen werden. Hierzu können verschiedene Effekte ausgenutzt werden, die im folgenden näher vorgestellt werden sollen.

Die Lineargeschwindigkeit der Analyten im chromatographischen System läßt sie wie folgt beschreiben [357]:

$$v = u \left[\frac{V_M c_M}{V_S c_S + V_M c_M} \right] = u \left[\frac{1}{1 + K / b} \right]$$

- mit v : Geschwindigkeit des Analyten in der Trennsäule
 u : Geschwindigkeit der mobilen Phase in der Trennsäule
 c_S und c_M : Konzentrationen in stationärer und mobiler Phase
 V_S und V_M : Volumen der stationären und mobilen Phase
 $K=c_S/c_M$: Verteilungskoeffizient zwischen stationärer und mobiler Phase
 $b=V_M/V_S$: Phasenverhältnis zwischen stationärer und mobiler Phase

Eine Fokussierung der Analyten läßt sich danach durch Verschiebung des Verteilungskoeffizienten oder des Phasenverhältnisses zugunsten der stationären Phase realisieren.

Eine Fokussierung durch Änderung des Phasenverhältnisses wird dann erreicht, wenn die Probe vor der Trennsäule eine Vorsäule mit geringerer Schichtdicke der stationären Phase durchläuft. Im Grenzfall verwendet man hierfür - wie in der vorliegenden Arbeit - eine unbeschichtete Kapillare („Retentiongap“). Die Wanderungsgeschwindigkeit der Analyten sinkt zwischen dem Retentiongap und der Trennsäule schlagartig, die Analyten werden um so besser fokussiert, je höher die Kapazität der verwendeten Trennsäule ist (entscheidend sind Typ und Schichtdicke der Säule).

Die Verteilungskoeffizienten zwischen mobiler und stationärer Phase sind von der Temperatur abhängig, wobei die Löslichkeit im überkritischen Fluid aufgrund der Verdichtung der Phase mit sinkender Temperatur steigt. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Analyten relativ zu der mobilen Phase sinkt somit bei Temperaturerhöhung, was zu einer Fokussierung führt. In der Praxis läßt sich eine Fokussierung durch Änderung der Verteilungskoeffizienten erreichen, indem das erste Stück des Retentiongaps außerhalb des Ofens geführt wird.

Neben der Temperatur hat auch der gewählte Druck Einfluß auf den Verteilungskoeffizienten. Bei sinkendem Druck verschiebt sich der Verteilungskoeffizient zugunsten der stationären Phase, so daß für eine gute Fokussierung ein niedriger Druck bei der Probenaufgabe günstig ist.

Das Retentiongap hat auch als Totvolumen vor der Trennsäule, in dem eine Durchmischung der Probe mit dem überkritischen Fluid stattfindet, Bedeutung. So werden z.B. bei der Injektion von 1 µl in eine 50 µm Kapillarsäule ca. 0,5 m der Säule mit Probe geflutet, was ohne vorgeschaltetes Totvolumen zur Überladung der Trennsäule führt. Im Retentiongap durchmischen sich Probe und mobile Phase, so daß aufgrund einer Verringerung der Lösungsmittelfekte eine wesentlich bessere Fokussierung erreicht wird. Die Durchmischung ist dabei von den für die Probenaufgabe gewählten Temperatur- und Druckbedingungen abhängig, da diese die Diffusionskoeffizienten im überkritischen Fluid bestimmen. Hohe Temperaturen und niedrige Drücke führen zu hohen Diffusionskoeffizienten und somit zu guter Durchmischung. Zudem hat es sich als vorteilhaft erwiesen, ein Retentiongap mit größerem Innendurchmesser zu verwenden, um den mit Probe gefluteten Bereich zu verkürzen. Voraussetzung für eine gute Durchmischung ist, daß das gewählte Lösungsmittel gut im überkritischen Fluid löslich ist. In vielen SFC-Applikationen hat sich hierfür Methylenchlorid bewährt, da es sich sehr gut mit überkritischem Kohlendioxid mischt und zudem einen niedrigen Siedepunkt besitzt, so daß es im chromatographischen System leicht abgetrennt werden kann.

Für die Maximierung der in das SFC-AFS-System ohne Überladungseffekte injizierbaren Probenmenge wurden aufgrund der dargestellten Effekte folgende Maßnahmen ergriffen:

- Verwendung von Methylenchlorid als Lösungsmittel.
- Probenaufgabe beim subkritischen Druck von 50 bar.
- Verwendung eines Retentiongaps bestehend aus 1,5 m deaktivierter Fused Silica Kapillare mit einem Innendurchmesser von 200 µm, wobei sich die ersten ca. 30 cm außerhalb des Ofens befinden.
- Verwendung einer Trennsäule hoher Kapazität. Hier hat sich insbesondere der Einsatz einer HP-1-Säule mit einem Innendurchmesser von 100 µm und einer Schichtdicke der stationären Phase von 0,4 µm bewährt.

Durch die Kombination der dargestellten Maßnahmen ist es möglich, 1 µl-Proben zu injizieren. Dies stellt gegenüber dem „Standardaufbau“ in der SFC einen Anstieg der injizierten Probenmenge um den Faktor 10 dar.

3.1.5. Ausbeute im entwickelten SFC-AFS-System

Zur Beurteilung des entwickelten SFC-AFS-Systems ist es wichtig zu wissen, wieviel der in die SFC injizierten quecksilberorganischen Verbindungsmengen im AFS als Quecksilber(0) detektiert werden. Um diese Frage beantworten zu können, muß zweierlei bekannt sein:

- Die injizierte Menge der quecksilberorganischen Verbindung.
- Die Signalfläche, die einer Ausbeute von 100% entspricht.

Das injizierte Probenvolumen ist bekannt, wenn der gesamte Inhalt der Probenschleife des Time-Split-Injektors in das chromatographische System gegeben wird. Die Schaltzeit des Injektors ist somit so zu wählen, daß eine quantitative Entleerung bei der Injektion sichergestellt ist. Des weiteren muß gewährleistet sein, daß das chromatographische System durch die Probenmenge nicht überladen wird. Dies kann durch die im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Maßnahmen erreicht werden. Es wurden daher 1 µg/ml enthaltende Standardlösungen der quecksilberorganischen Verbindungen in Methylenchlorid angesetzt und über eine 0,5 µl Probenschleife bei einer Schaltzeit von 60 sec in das chromatographische System überführt. Das chromatographische System bestand aus einem 2,5 m langen Retentiongap (200 µm Innendurchmesser) und einer 10 m Biphenyl 30-Säule (100 µm Innendurchmesser, Filmdicke 0,5 µm). Die Probenaufgabe erfolgte bei einem Druck von 50 bar, dem sich nach 15 min ein Druckgradient von 10 bar/min anschloß. Die Chromatographie wurde isotherm bei 80°C durchgeführt.

Zur Ermittlung der den injizierten quecksilberorganischen Verbindungen entsprechenden Quecksilber(0)-Signale im AFS ist eine Kalibrierung des Detektors erforderlich. Dabei ist für jede der untersuchten Verbindungen eine eigene Kalibrierung bei dem jeweils bei der Elution der Verbindung in der SFC-Säule herrschenden Kohlendioxiddruck notwendig, da dieser aufgrund der Änderung der Signaldepression im AFS mit dem Kohlendioxiddruck Einfluß auf das erhaltene Signal hat (vgl. Kapitel 3.1.2.2). Die Kalibrierung des Detektors erfolgte mit Quecksilbergasstandards, die über ein Septum in das Argon/Kohlendioxid-Gemisch injiziert wurden. Der verwendete Aufbau für diese Untersuchung ist in Abbildung 39 veranschaulicht.

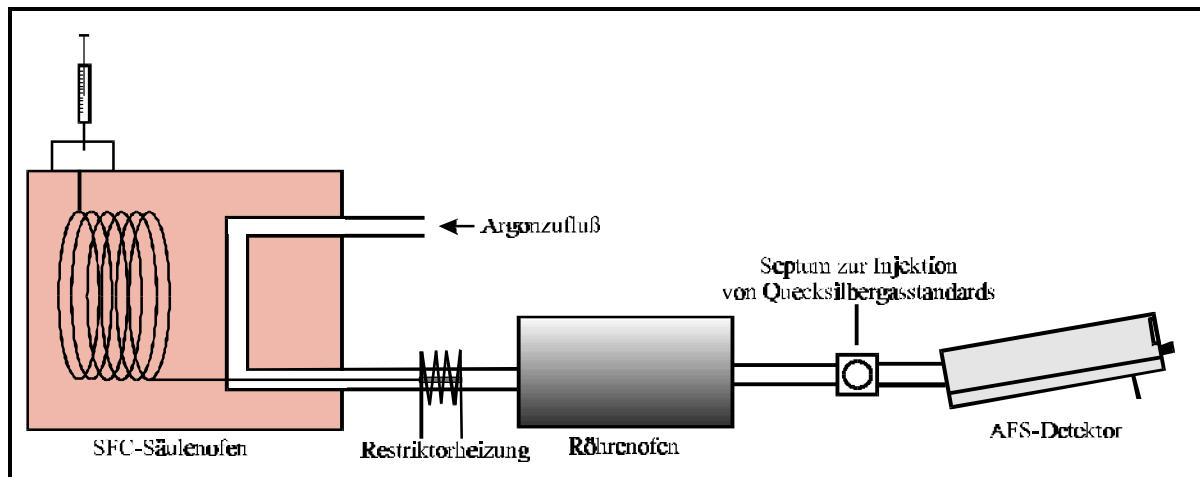


Abbildung 39: Aufbau der Anlage zur Bestimmung der Ausbeute im SFC-AFS-System.

Durch den Vergleich der bei den jeweiligen Kohlendioxiddrücken durchgeführten Kalibrierungen des Detektors mit den bei der Injektion der quecksilberorganischen Verbindungen in das SFC-AFS-System erhaltenen Integralen läßt sich die Ausbeute berechnen. In Tabelle 10 sind die erhaltenen Ergebnisse für die 8 untersuchten Verbindungen zusammengestellt.

Tabelle 10: Ausbeute quecksilberorganischer Verbindungen im entwickelten SFC-AFS-System (Die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall für $P=96\%$ und $f=3$ dar).

Verbindung	Ausbeute [%]
Me₂Hg	36 ± 3.6
MeHgCl	39 ± 4.9
EtHgCl	35 ± 5.4
MeOEtHgCl	29 ± 3.6
EtOEtHgCl	24 ± 2.6
PhHgCl	22 ± 3.7
TolHgCl	25 ± 2.8
Ph₂Hg	28 ± 2.4

Die erzielten Ausbeuten variieren für die verschiedenen quecksilberorganischen Verbindungen zwischen 20 bis 40%, wobei die besten Ausbeuten für die früh eluierenden Komponenten erhalten werden. Die Werte sind aufgrund der Schwierigkeit, die Integralgrenzen der leicht tailenden Signale richtig zu setzen, als Richtwerte anzusehen. Als Ursachen für die nicht quantitative Ausbeute des SFC-AFS-Systems kommen verschiedene Ursachen in Betracht:

- Die quecksilberorganischen Verbindungen werden im chromatographischen System teilweise adsorbiert. Für diese These spricht, daß nach der Injektion von Proben hoher Gehalte in den Chromatogrammen der folgenden Injektionen im Bereich des Druckgradienten ein leichter Anstieg der Grundlinie zu beobachten ist. Da dieser auch registriert wird, wenn keine Probe injiziert, sondern nur ein Druckgradient gefahren wird, ist zu vermuten, daß quecksilberhaltige Verbindungen von der Säule freigesetzt werden. Desweiteren können durch den Einsatz von Methanol als Modifier in der mobilen Phase Quecksilberverbindungen von der Trennsäule freigesetzt werden (vgl. Kapitel 3.2.2.5.2).
- Die pyrolytische Zersetzung der quecksilberorganischen Verbindungen ist unvollständig.
- Bei der Verwendung des Pyrolyseinterfaces schlagen sich hinter dem Röhrenofen Pyrolyseprodukte nieder, die Teile des gebildeten Quecksilber(0) adsorbieren.

Zur Verifizierung dieser These wurde die durch den Röhrenofen führende Quarzröhre im Bereich nach der Pyrolyseeinheit mit Hilfe eines Heißluftföns erwärmt. Dabei wurde im AFS ein deutliches Signal registriert, das auf in diesem Bereich gebundenes elementares Quecksilber zurückzuführen ist.

3.1.6. Nachweis- und Erfassungsvermögen des gekoppelten SFC-AFS-Systems

Das Nachweis- und Erfassungsvermögen des gekoppelten SFC-AFS-Systems wurden nach DIN 32 645 [358] gemäß folgender Definition bestimmt:

Nachweisvermögen: Das Nachweisvermögen ist derjenige Gehalt, bei dessen Überschreitung unter Zugrundelegung einer festgelegten Irrtumswahrscheinlichkeit α erkannt wird, daß der Gehalt größer ist als derjenige in der Leerprobe (qualitative Aussage).

$$x_N = \frac{s_L}{b} \cdot t \sqrt{\frac{1}{R} + \frac{1}{N}}$$

mit s_L : Standardabweichung der Meßwerte der Leerprobe

b : Steigung der Kalibriergeraden

t : Tabellenwert der t-Verteilung (für das Signifikanzniveau $1-\alpha$)

R : Anzahl Bestimmungen der Analysenprobe

N : Anzahl der Messungen des Leerwerts

Erfassungsvermögen: Das Erfassungsvermögen ist derjenige Gehalt, bei dessen Überschreitung unter Zugrundelegung einer festgelegten Irrtumswahrscheinlichkeit β eine quantitative Bestimmung möglich wird.

$$x_E = x_N + \frac{s_L}{b} \cdot t \sqrt{\frac{1}{R} + \frac{1}{N}}$$

mit t : Tabellenwert der t-Verteilung (für das Signifikanzniveau $1-\beta$)

Werden für α und β gleiche Wahrscheinlichkeitsniveaus gewählt, so ergibt sich das Erfassungsvermögen durch Verdoppelung des Nachweisvermögens.

Da die berechneten Nachweis- und Erfassungsgrenzen von α , β , R und N abhängig sind, werden von der DIN 32 645 für die Erzielung vergleichbarer Resultate folgende Vorgaben vorgeschlagen:

$$\alpha = \beta = 0,01$$

$$N = 10$$

$$R = 1$$

Damit ergibt sich für das Nachweis- und Erfassungsvermögen:

$$x_N \approx 3 \cdot \frac{s_L}{b} \qquad x_E \approx 6 \cdot \frac{s_L}{b}$$

Bei chromatographischen Verfahren wird der Blindwert ermittelt, indem bei einer Leerprobe das Rauschen der Grundlinie innerhalb der Zeit, in der der Analyt die Meßzelle passieren würde, gemessen wird.

Es wurde daher 10 Mal reines Methylenchlorid in das SFC-AFS-System injiziert. Dabei wurden die im folgenden beschriebenen chromatographischen Bedingungen gewählt, die auch für die Untersuchung realer Proben (vgl. Kapitel 3.4) verwendet wurden:

- Probenaufgabe: 1 μ l
- 1,5 m Retentiongap (200 μ m Innendurchmesser)
- Trennsäule: 10m HP-1 mit 100 μ m Innendurchmesser und 0,4 μ m Schichtdicke
- Chromatographietemperatur: 80°C isotherm
- Druckgradient: Zunächst 10 min auf 50 bar, dann mit 100 bar/min auf 100 bar und anschließend mit 2 bar/min auf 250 bar
- Interfaceparameter: Röhrenofen: 700°C, Argonflußrate 40 ml/min

Die aus dem Grundrauschen der 10 Leermessungen errechneten Nachweis- und Erfassungsgrenzen sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

Tabelle 11: *Nachweis- und Erfassungsvermögen des SFC-AFS-Systems für verschiedene quecksilberorganische Verbindungen (nach DIN 32 645).*

Verbindung	Nachweisvermögen		Erfassungsvermögen	
	relativ [ng Hg/ml]	absolut [pg Hg]	relativ [ng Hg/ml]	absolut [pg Hg]
Me₂Hg	4	4	8	8
MeHg⁺	7	7	14	14
EtHg⁺	8	8	16	16
MeOEtHg⁺	20	20	39	39
EtOEtHg⁺	17	17	35	35
PhHg⁺	49	49	98	98
TolHg⁺	55	55	111	111

Das Nachweisvermögen der untersuchten quecksilberorganischen Verbindungen liegen im Bereich von 4 - 55 pg absolut, wobei sie in der Reihenfolge der Elution von der Trennsäule ansteigen. Ursache hierfür ist zum einen die Peakverbreiterung bei längeren Retentionszeiten sowie das verstärkte Quenching bei höheren Elutionsdrücken.

3.2. Das chromatographische Verhalten quecksilberorganischer Verbindungen in der SFC

Die SFC unter Verwendung von Kohlendioxid als mobiler Phase ist sehr gut für die Bestimmung unpolarer Verbindungen geeignet, da diese eine ausreichende Löslichkeit in überkritischem Kohlendioxid aufweisen. Aufgrund des kovalenten Charakters der Quecksilber-Kohlenstoff-Bindung ist daher zu erwarten, daß quecksilberorganische Verbindungen gut mit SFC getrennt werden können.

3.2.1. Quecksilberdiorganyle

Zur Demonstrierung der Eignung des entwickelten SFC-AFS-Systems zur Bestimmung von Quecksilberdiorganylen wurden Dimethylquecksilber, das aufgrund der Biomethylierung für die Speziesanalytik des Quecksilbers in Umweltmatrices besondere Bedeutung besitzt, und Diphenylquecksilber untersucht. Ein beispielhaftes Chromatogramm ist in Abbildung 40 wiedergegeben.

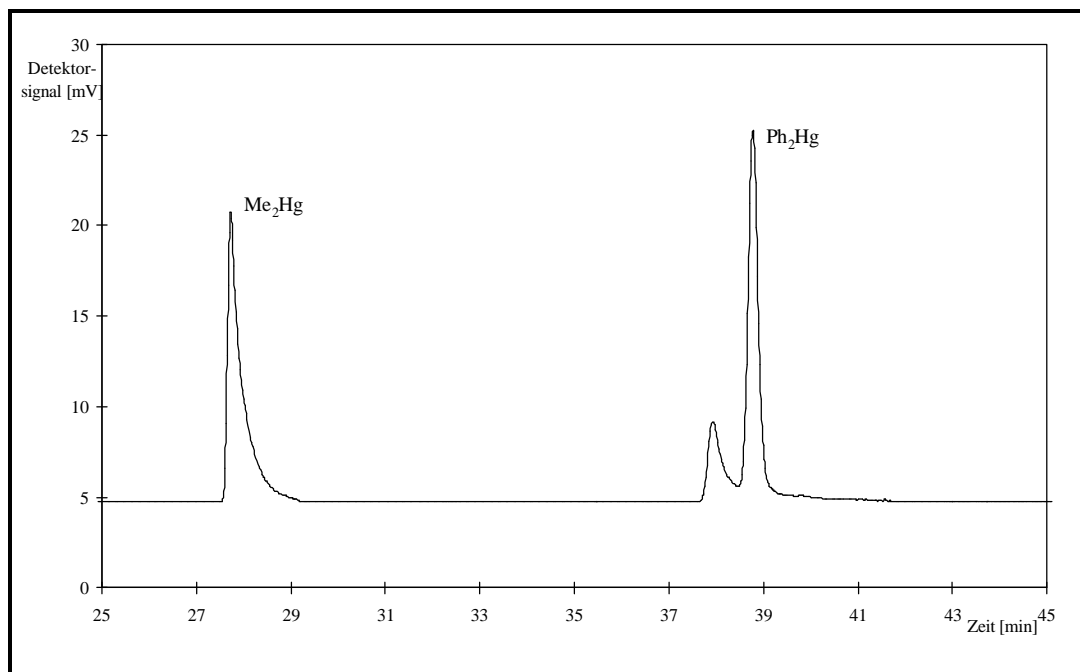


Abbildung 40: Chromatogramm eines Diorganoquecksilber-Standards (enthält je 20 µg Hg/ml Me₂Hg und Ph₂Hg in CH₂Cl₂). Überkritisches Fluid: CO₂; Trennsäule: 10 m Biphenyl 30 (100 µm ID) mit 5 m Retentiongap (50 µm ID); Chromatographische Bedingungen: Injektionszeit 0,5 sec, 80°C isotherm, 10 min 100 bar, dann mit 10 bar/min auf 400 bar.

Bei der Injektion von Diphenylquecksilber wurden häufig zwei Signale beobachtet, wobei das mit der kürzeren Retentionszeit mit Phenylquecksilber(II) koeluiert. Dies deutet auf einen Zerfall dieser Verbindung entweder in der Meßlösung oder im chromatographischen System hin. Diese Beobachtung kann mit der hohen Labilität dieser Verbindung erklärt werden. So ist bekannt, daß Diphenylquecksilber bereits bei Raumtemperatur in Gegenwart anorganischer Quecksilbersalze unter Bildung von Phenylquecksilber(II) zerfällt [359, 360]:



Der Zerfall scheint in der Lösung abzulaufen, da er insbesondere in Multistandards, die neben Diorganoquecksilberverbindungen auch Monoorganyle enthalten, beobachtet wird. Zudem wird bei älteren Lösungen vermehrt Phenylquecksilber(II) gefunden. Aufgrund des teilweisen Zerfalls des Diphenylquecksilbers ist seine quantitative Bestimmung problematisch.

Bei Dimethylquecksilber werden derartige Zerfallsprozesse nicht beobachtet. Aufgrund seines relativ niedrigen Siedepunkts von 96°C müssen jedoch verschiedene Maßnahmen zur Abtrennung des Lösungsmittels eingesetzt werden, um scharfe Signale zu erhalten. Anderenfalls werden breite Peaks mit starkem Tailing erhalten (vgl. Abbildung 40). Die notwendigen Maßnahmen entsprechen den bereits in Kapitel 3.1.4 beschriebenen Maßnahmen für die Maximierung der Probenaufgabemenge:

- Einsatz eines leichtflüchtigen Lösungsmittels (Methylenchlorid)
- Verwendung eines Retentiongaps
- Verwendung einer Trennsäule hoher Kapazität
- Probenaufgabe bei subkritischen Druck (50 bar)

Wie in Abbildung 41 veranschaulicht ist, werden unter diesen Bedingungen für Dimethylquecksilber sehr scharfe und symmetrische Signale erhalten.

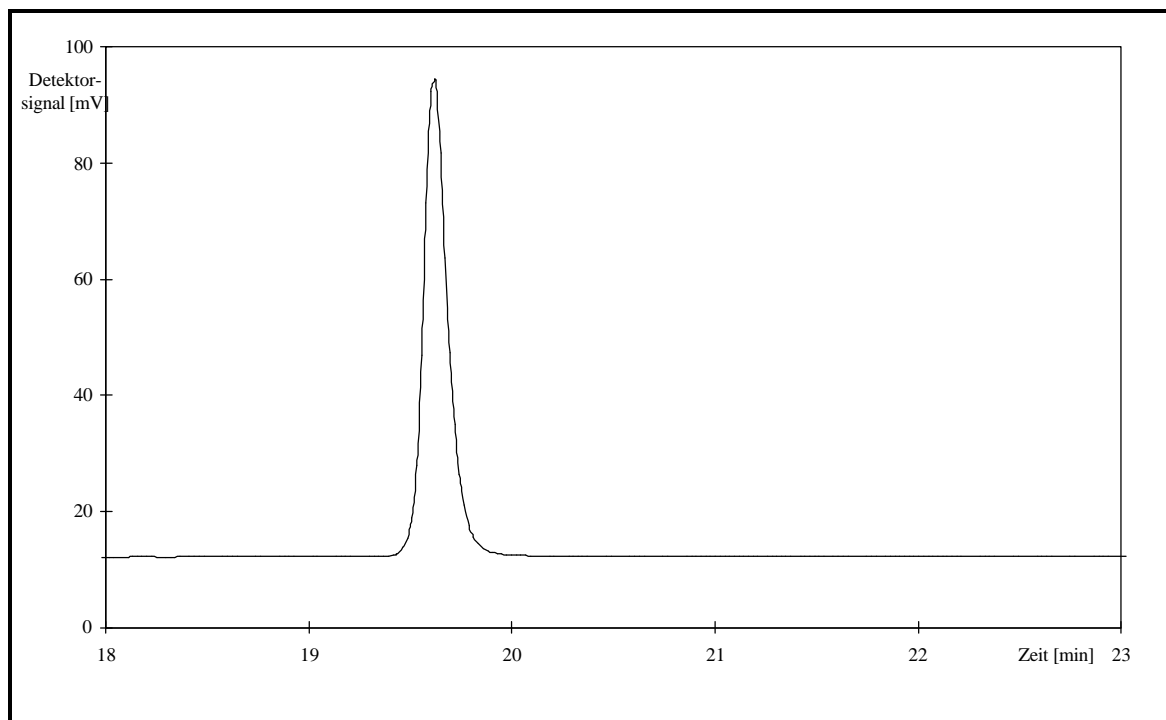


Abbildung 41: Chromatogramm eines 20 $\mu\text{g Hg/ml Me}_2\text{Hg}$ -Standards in CH_2Cl_2 . Überkritisches Fluid: CO_2 ; Trennsäule: 10m Biphenyl 30 (100 $\mu\text{m ID}$) mit 5 m Retentiongap (50 $\mu\text{m ID}$); Chromatographische Bedingungen: Injektionszeit 5 sec, 80°C isotherm, 10 min 50 bar, dann mit 10 bar/min auf 400bar.

Das entwickelte SFC-AFS-System ist somit auch für die Analyse von leichtflüchtigen Quecksilberdiorganylen sehr gut geeignet.

3.2.2. Quecksilber(II)monoorganyle

Während Diorganoquecksilberverbindungen koordinativ abgesättigt sind, besitzen die Monoorganoquecksilber(II)verbindungen einen Bindungspartner, der das chromatographische Verhalten mit beeinflusst. Durch geeignete Probenvorbereitungsschritte läßt sich die Art des Bindungspartners variieren. Im Hinblick auf die zu entwickelnde Probenvorbereitung ist es wichtig, das chromatographische Verhalten verschiedener Derivate zu kennen, um während der Probenvorbereitung eine geeignete Meßlösung zu erzeugen.

Bei der Auswahl der Derivate wurde angestrebt, möglichst unpolare Verbindungen zu bilden, um eine gute Löslichkeit der Verbindungen in überkritischem Kohlendioxid und damit gute Chromatographieergebnisse zu erhalten.

3.2.2.1. Chromatographie als Monoorganoquecksilber(II)halogenide

Für die Untersuchung des chromatographischen Verhaltens der Monoorganoquecksilber(II)halogenide wurden standardisierte Gemische aus Methylquecksilber(II), Ethylquecksilber(II), Methoxyethylquecksilber(II), Ethoxyethylquecksilber(II), Phenylquecksilber(II), Toluylquecksilber(II) und anorganisches Quecksilber(II), gelöst in Methylenchlorid, angesetzt und mit dem SFC-AFS-System vermessen. Abbildung 42 zeigt ein typisches Chromatogramm.

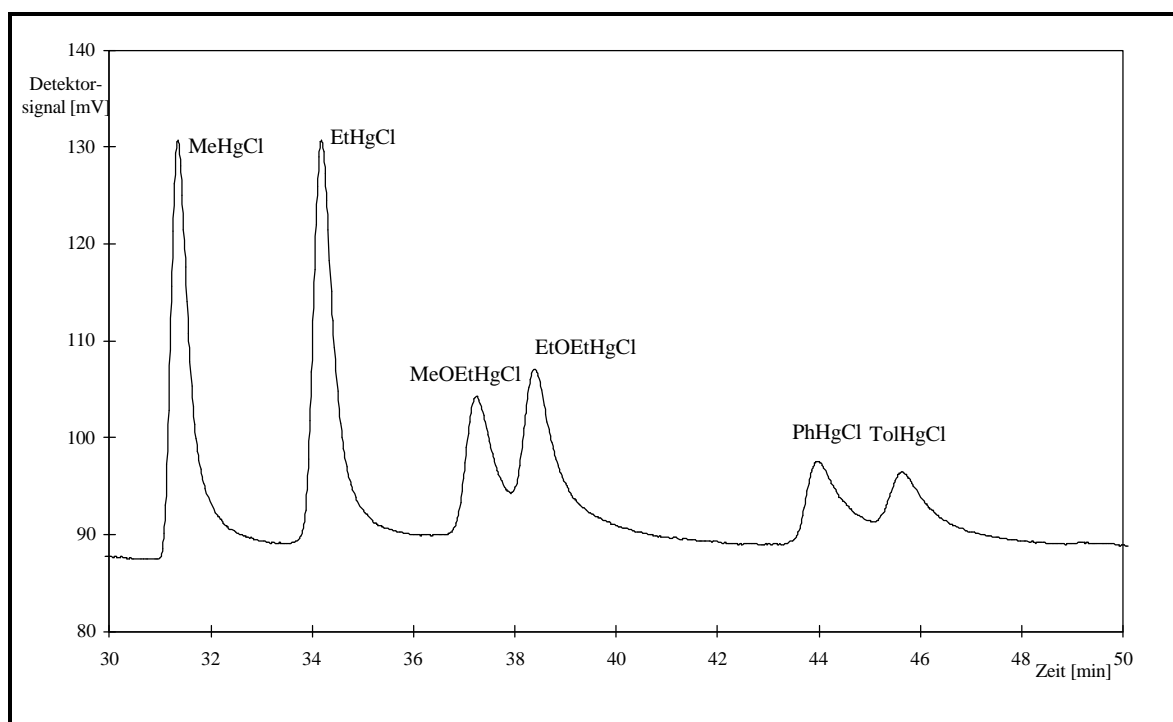


Abbildung 42: Chromatogramm eines Multistandards von Monoorganoquecksilberverbindungen in Form der Chloride (enthält $1,2 \mu\text{g Hg/ml}$ pro Verbindung) Überkritisches Fluid: CO_2 ; Trennsäule: 10m HP1 mit 1,5 m Retentiongap ($200 \mu\text{m ID}$); Chromatographische Bedingungen: Injektionszeit 10 sec, 80°C isotherm, 10 min 50 bar, dann mit 100bar/min auf 100bar und anschließend 2 bar/min auf 200 bar.

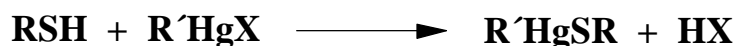
Die Chloride zeigen ein gutes chromatographisches Verhalten. Die ebenfalls untersuchten Bromide verhalten sich analog. Alle untersuchten quecksilberorganischen Verbindungen können aufgetrennt werden und die Signale zeigen nur geringes Tailing. Das gleichfalls injizierte Quecksilber(II)chlorid wird aufgrund seiner schlechten Löslichkeit in überkritischem Kohlendioxid nicht mit erfaßt. Dies kann bei der Analyse realer Proben von Vorteil sein, in denen

oftmals neben den zu bestimmenden quecksilberorganischen Verbindungen große Mengen anorganischer Quecksilbersalze vorliegen.

3.2.2.2. Chromatographie als Monoorganoquecksilber(II)thiolate

Bei der Auswahl geeigneter Derivatisierungsreaktionen der Monoorganoquecksilber(II)verbindungen erscheinen insbesondere in Hinblick auf die Implementierung in eine Probenvorbereitungsstrategie vor allem schwefelhaltige Verbindungen attraktiv, da Quecksilber zu den thiophilsten Elementen zählt.

Als Derivatisierungsreagenzien kommen neben schwefelhaltigen Komplexbildnern vor allem Thiole in Frage. Diese reagieren mit den Monoorganoquecksilber(II)verbindungen nach folgendem Schema [361]:



Damit das gebildete Produkt möglichst gut in überkritischem Kohlendioxid löslich ist, erschien der Einsatz unpolarer Thiole besonders sinnvoll. Die Umsetzungen sind sehr einfach durchzuführen. Sie gelingen durch Zusammengeben der Edukte bei Raumtemperatur oder auch in Form einer „Ionenpaarchromatographie“ im chromatographischen System.

3.2.2.2.1. Umsetzung der Monoorganoquecksilber(II)verbindungen mit den Thiolen vor der Chromatographie

Es wurden Standards quecksilberorganischer Verbindungen in Methylenchlorid bei Raumtemperatur mit einem 10-fachen Überschuß an Propyl-, Hexyl-, Dodecyl- bzw. Benzylthiol versetzt und kräftig geschüttelt. Die mit den verschiedenen, weitgehend unpolaren Thiolen erhaltenen Derivate zeigten ein sehr ähnliches chromatographisches Verhalten in der SFC. Ein Beispiel ist in Abbildung 43 dargestellt.

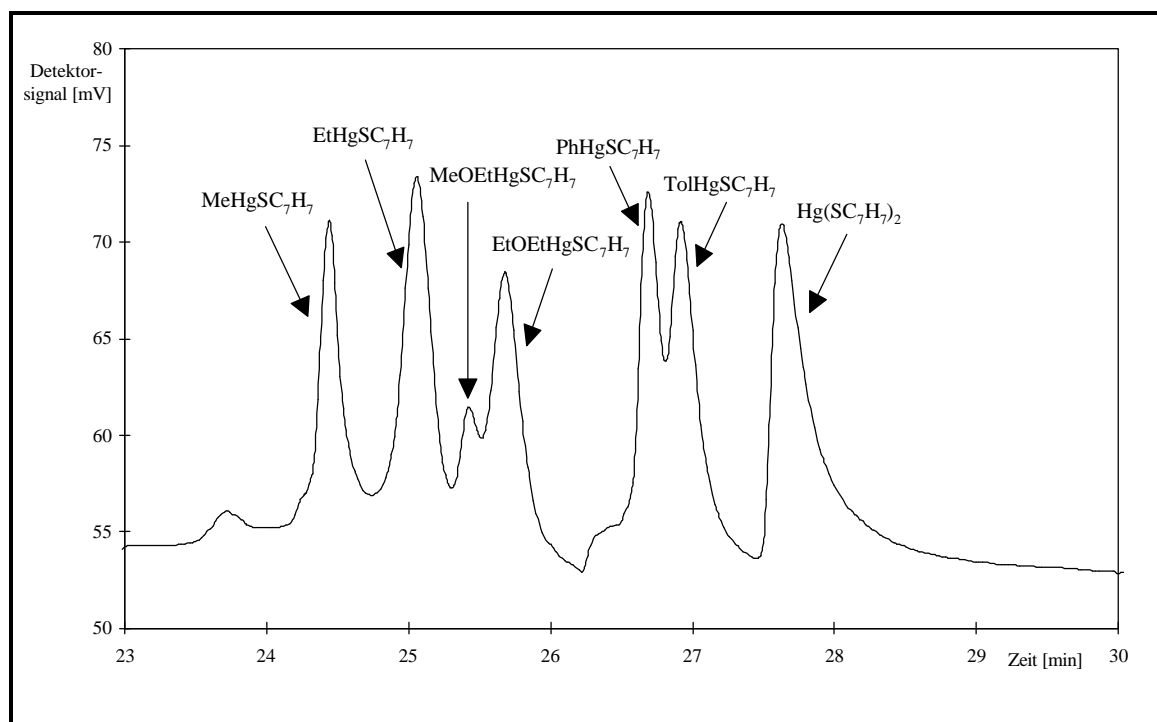


Abbildung 43: Chromatogramm eines Multistandards von Monoorganoquecksilberverbindungen und anorganischem Quecksilber nach Derivatisierung mit Benzylmercaptan (enthält 20 µg Hg/ml pro Verbindung) Überkritisches Fluid: CO₂; Trennsäule: 10 m SB-Methyl 100 (50µm ID); Chromatographische Bedingungen: Injektionszeit 0,1 sec, 60°C isotherm, 12 min 100 bar, dann mit 2 bar/min auf 200 bar.

Für die verschiedenen betrachteten Quecksilberspecies werden gute Signale erhalten. Im Unterschied zur Chromatographie der Halogenide ermöglicht die Derivatisierung mit Thiolen auch die Bestimmung anorganischer Quecksilbersalze, die zu unpolareneren Species derivatisiert und somit der Analyse mit SFC zugänglich gemacht werden. Die verwendeten Thiole zeichnen sich jedoch durch einen widerwärtigen Geruch aus, der das Arbeiten auch in stark verdünnten Lösungen äußerst unangenehm macht. Zudem verschlechtert sich mit der Zeit die Trennung der Thiolderivate. Auf diese Problematik wird in Kapitel 3.2.2.5 näher eingegangen.

Da der AFS-Detektor neben der elementspezifischen Detektion keine strukturellen Informationen über die von der Trennsäule eluierenden Komponenten erlaubt, ist mit dem SFC-AFS-System nicht zu klären, ob es sich bei den signalerzeugenden Quecksilberspecies tatsächlich um die in der oben beschriebenen Reaktion gebildeten Monoorganoquecksilber(II)thiolate handelt. Es wurden daher in Zusammenarbeit mit K. Becker von der Firma Mplus aus Bremen SFC-MS-Messungen der Monoorganoquecksilber(II)thiolate durchgeführt. Bei dem verwendeten SFC-MS-System handelt es sich um eine Kopplung zwischen einer Kapillar-SFC der

Firma Dionex mit einem Quadrupol-Massenspektrometer von Finigan MAT Modell 4500 [362]. Das erhaltene Massenspektrum für Methylquecksilber(II)benzylthiolat, das in einer Konzentration von 500µg/ml injiziert wurde, ist in Abbildung 44 dargestellt.

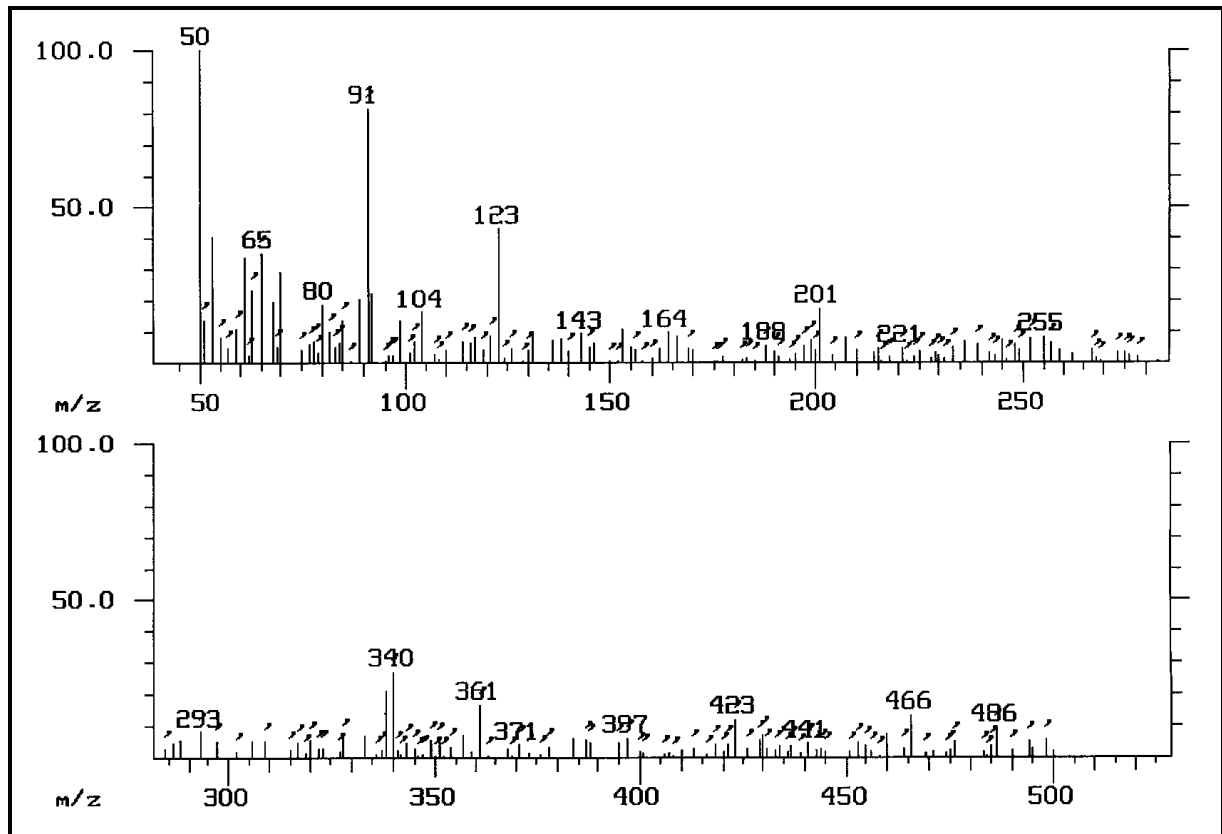


Abbildung 44: Mit dem SFC-MS-System erhaltenes Massenspektrum von Methylquecksilber(II)benzylthiolat.

Neben dem Molekülpeak bei $m/z=339$ sind insbesondere die Fragmente $C_6H_5CH_2$ bei $m/z=91$, $C_6H_5CH_2S$ bei $m/z=123$ sowie die Isotopenverteilung des Quecksilbers um $m/z=200$ gut zu erkennen. Aufgrund der geringen Nachweisstärke des Systems ist das Spektrum allerdings relativ stark verrauscht. Die Bildung der Monoorganoquecksilberthiolate konnte durch die SFC-MS-Messungen aber eindeutig bestätigt werden.

3.2.2.2.2. „Ionenpaarchromatographie“ mit Thiolen in der SFC

Die Derivatisierung mit Thiolen läßt sich zum einen in eine geeignete Probenvorbereitung integrieren, zum anderen ist aber auch eine on-line Derivatisierung durch Zusatz der Thiole zum überkritischen Fluid denkbar. Dies entspricht einer Übertragung der Ionenpaar-HPLC, die auch für die Trennung quecksilberorganischer Species eingesetzt wird (vgl. Kapitel 2.5.3.2.2), auf SFC-Bedingungen.

In die Spritzkolbenpumpe des entwickelten Modifiersystems (vgl. Kapitel 3.1.1.2) wurden Kohlendioxid, Methanol und Benzylthiol dosiert, wobei die resultierende Mischung 7,6 mol% Methanol und 0,02 mol% Benzylthiol enthielt. Das Gemisch wurde auf 90°C thermostatisiert und als überkritisches Fluid verwendet. Ein Vergleich mit der off-line-Derivatisierung unter Verwendung von reinem Kohlendioxid als mobiler Phase zeigt, daß gleiche Ergebnisse erhalten werden. Die Bildung der Derivate muß folglich nicht zwangsläufig in der Probenvorbereitung implementiert sein, was das zu erstellende Analysenverfahren im Prinzip beträchtlich vereinfachen würde.

Die „Ionenpaarchromatographie“ mit der SFC ist an eine ausreichende Löslichkeit des Thiols im überkritischen Fluid gebunden, die von den gewählten Druck- und Temperaturbedingungen für die Chromatographie abhängen. Wird während der Chromatographie die Löslichkeit des Thiols überschritten, so fällt es aus und belegt das chromatographische System. Es wurde daher durch Registrierung des UV-Signals bei Variation des Säulendrucks bei 80°C für Benzylthiol ermittelt, in welchen Druckbereichen die „Ionenpaarchromatographie“ möglich ist. Der registrierte Verlauf des UV-Signals ist in Abbildung 45 dargestellt.

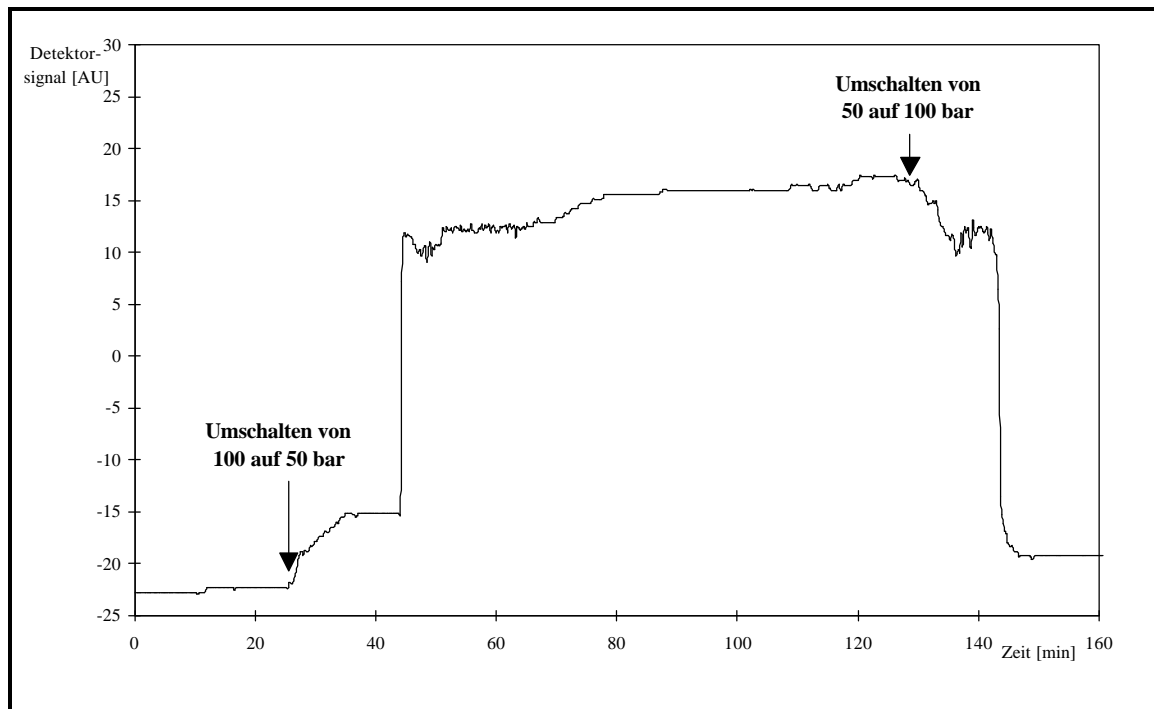


Abbildung 45: UV-Signal bei Variation des Säulendrucks zwischen 100 und 50 bar. Mobile Phase: Kohlendioxid mit 7,6 mol% Methanol und 0,02 mol% Benzylthiol; Trennsäule: 10 m SB-Methyl 100 (50 μ m ID).

Bei Erniedrigung des Säulendrucks von 100 auf 50 bar steigt die UV-Adsorption zeitlich verzögert sprunghaft an, da bei 50 bar das Benzylthiol nicht mehr vollständig gelöst wird und sich niederschlägt. Wird der Druck wieder erhöht, löst sich das abgelagerte Benzylthiol wieder im überkritischen Fluid. Bei Benzylthiol tritt der Effekt bei 80°C unterhalb von 80 bar auf. Es ist daher nicht möglich, niedrige Drücke bei der Chromatographie einzusetzen, wenn dem überkritischen Fluid Thiole zugesetzt sind. Bei der Probenaufgabe sind aber für eine Maximierung der Probenaufgabemenge sowie für gute Chromatographieergebnisse mit Dimethylquecksilber Drücke im Bereich von 50 bar notwendig, so daß eine on-line Derivatisierung mit Thiolen für die Bestimmung von quecksilberorganischen Verbindungen letztendlich nicht anzustreben war.

Es bleibt jedoch hervorzuheben, daß eine „Ionenpaar-SFC“ möglich und sicher auch für andere Applikationen zu realisieren ist. Als Randbedingung ist lediglich eine ausreichende Löslichkeit des Derivatisierungsreagenzes im überkritischen Fluid zu gewährleisten.

3.2.2.3. Chromatographie als Dithiocarbamatkomplexe

Zahlreiche Schwermetallsalze lassen sich mit der SFC erfolgreich als Dithiocarbamatkomplexe trennen [363]. Da Quecksilbersalze sowie Monoorganoquecksilberverbindungen auch stabile Dithiocarbamate bilden, war zu erwarten, daß diese ebenfalls mit der SFC getrennt werden können.

Zur Bildung der Dithiocarbamatkomplexe wurde eine wäßrige Lösung, die die zu komplexierenden quecksilberorganischen Verbindungen enthält, mit einer methanolischen Dithiocarbamatlösung versetzt und das gebildete Produkt mit Hexan extrahiert. Es erwies sich als günstig, der wäßrigen Phase Natriumchlorid zuzusetzen, um einer Micellenbildung der Dithiocarbamate, die ihre Überführung in die organische Phase behindert, vorzubeugen. Auf diese Weise erhaltene Lösungen der Diethyldithiocarbamat-, Dibenzoyldithiocarbamat- und Pyrrolyndithiocarbamatkomplexe wurden in das SFC-AFS-System injiziert. Erwartungsgemäß zeigten sie gleiches chromatographisches Verhalten. Ein Beispiel ist in Abbildung 46 dargestellt.

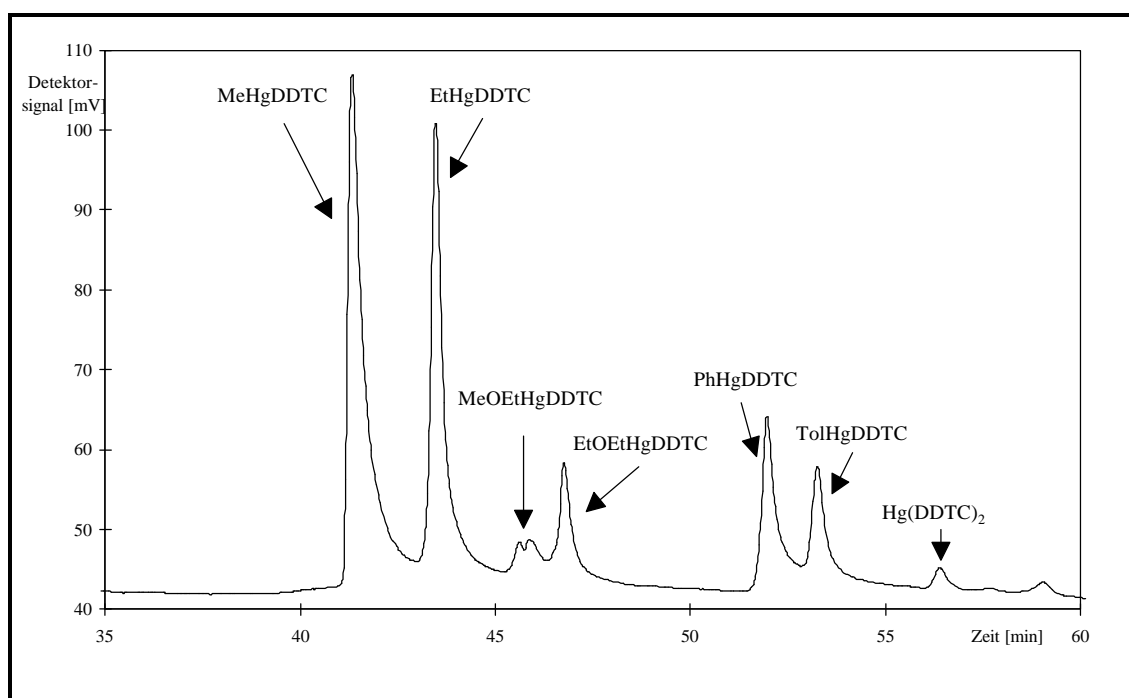


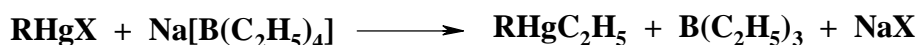
Abbildung 46: Chromatogramm eines Multistandards von Monoorganoquecksilberverbindungen und anorganischem Quecksilber nach Derivatisierung mit Natriumdiethyldithiocarbamat (NaDDTC) (enthält 100 µg Hg/ml pro Verbindung) Überkritisches Fluid: CO₂; Trennsäule: 10 m SB-Methyl 100 (50 µm ID) mit 5 m Retentiongap (50 µm ID); Chromatographische Bedingungen: Injektionszeit 0,1 sec, 80°C isotherm, 10 min 100 bar, dann mit 2 bar/min auf 200 bar.

Die verschiedenen untersuchten Species sind gut mit der SFC zu trennen und bilden scharfe Peaks. Wie die Bildung der Thiolderivate ermöglicht auch die Komplexierung mit Dithiocarbamaten die Bestimmung von Quecksilber(II)salzen, da diese ebenfalls in die lipophilen Dithiocarbamatkomplexe überführt werden. Die chromatographischen Ergebnisse verschlechtern sich jedoch wie bei den Thiolderivaten mit der Zeit, so daß ein Einsatz für die Routineanalytik problematisch ist (vgl. Kapitel 3.2.2.5).

3.2.2.4. Chromatographie nach Derivatisierung zu Quecksilberdiorganyle

Wie gezeigt wurde, lassen sich Monoorganoquecksilber(II)verbindungen im Prinzip gut mit der SFC trennen, die erhaltenen Signale erreichen aber nicht die Schärfe der Diorganoquecksilberverbindungen (vgl. Kapitel 3.2.1) und neigen mehr zu Tailing. Es erschien daher vielversprechend, die Monoorganoquecksilberverbindungen im Rahmen der Probenvorbereitung zu Diorganoquecksilberverbindungen zu derivatisieren, um so verbesserte Chromatographiergebnisse zu erhalten.

In Hinblick auf die Probenvorbereitung von realen Proben wie Oberflächenwässern und Sedimenten war eine Alkylierung im wäßrigen Milieu wünschenswert, so daß insbesondere die für Methylquecksilber(II)verbindungen bereits literaturbeschriebene Ethylierung mit Natriumtetraethylborat [232] betrachtet wurde:



Das für die Reaktion notwendige Natriumtetraethylborat wurde in einer zweistufigen Synthese hergestellt: In einer Grignard-Reaktion wurde zunächst aus Bortrifluorid und Ethylmagnesiumbromid das Triethylbor dargestellt und dieses anschließend mit frisch hergestelltem Ethylmagnesium zum Natriumtetraethylborat umgesetzt [364].

Die Ethylierung der Monoorganoquecksilberorganyle wurde im wäßrigen Milieu durchgeführt und die gebildeten Diorganyle mit Hexan extrahiert. Anschließend wurde der Hexanextrakt mit dem SFC-AFS-System vermessen. Das Chromatogramm eines ethylierten Multistandards ist in Abbildung 47 dargestellt.

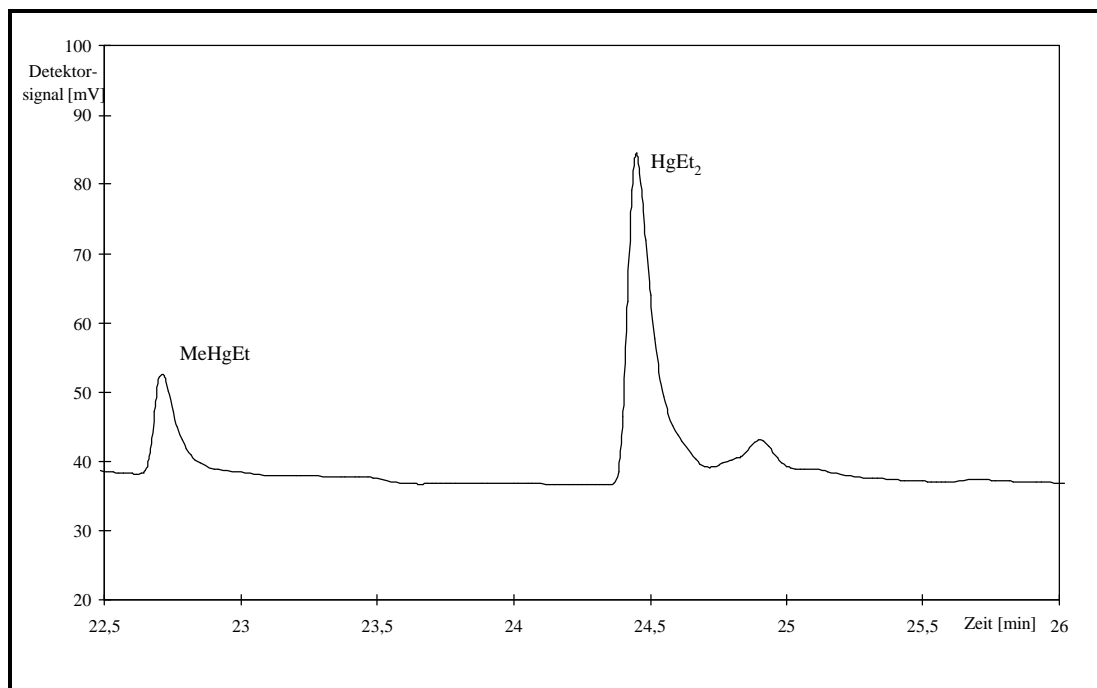


Abbildung 47: Chromatogramm eines Multistandards von Monoorganoquecksilberverbindungen (enthält MeHgCl , EtHgCl , MeOEtHgCl , EtOEtHgCl , PhHgCl , TolHgCl und HgCl_2) nach Derivatisierung mit Natriumtetraethylborat. Überkritisches Fluid: CO_2 ; Trennsäule: 10 m SB-Methyl 100 ($50 \mu\text{m ID}$) mit 5 m Retentiongap ($50 \mu\text{m ID}$); Chromatographische Bedingungen: Injektionszeit 0,2 sec, 80°C isotherm, 15 min 50 bar, dann mit 10 bar/min auf 400 bar.

Erwartungsgemäß wurden für die ethylierten Quecksilberverbindungen scharfe Peaks erhalten. Da es sich bei der Ethylierung mit Natriumtetraethylborat um eine pH-abhängige Reaktion handelt, wurde der pH-Wert bei der Alkylierung durch Zusatz geeigneter Puffer zwischen pH 2 und pH 9 variiert. Die pH-Abhängigkeit der Alkylierung ist in Abbildung 48 gezeigt.

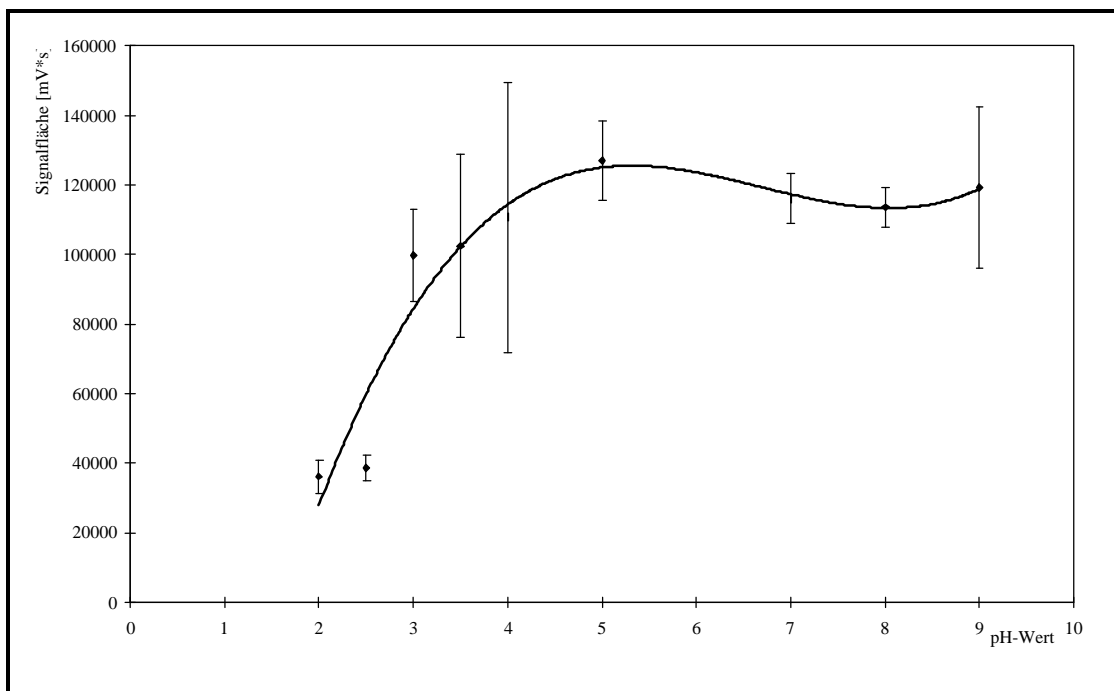


Abbildung 48: pH-Abhängigkeit der Ethylierung von Methylquecksilber(II) mit Natriumtetraethylborat (Die Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall für $P=0,95$ und $f=3$ dar).

Maximale Ausbeute besteht bei einem pH-Wert von 5, was sich mit Literaturangaben deckt. Im alkalischen Milieu wurde allerdings im Gegensatz zu den Untersuchungen von *N.S. Bloom* [232] keine wesentliche Signalreduzierung beobachtet.

Im gesamten untersuchten pH-Bereich wurde lediglich bei den Alkylquecksilberverbindungen und den anorganischen Quecksilbersalzen eine Ethylierung beobachtet, während bei den Alkoxy- und Arylquecksilberverbindungen die gewünschte Umsetzung ausblieb. Stattdessen wurde zum Teil Diethylquecksilber gebildet, was auf einen Zerfall des Edukts bereits unter den verwendeten milden Reaktionsbedingungen hinweist. Die Alkylierung mit Natriumtetraethylborat beschränkt sich somit auf die Alkylquecksilber(II)verbindungen sowie anorganische Quecksilbersalze, die zweifach ethyliert werden.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde nach alternativen Alkylierungsmöglichkeiten gesucht. Da die Reaktionen in nicht protischen Lösungsmitteln erfolgen müssen, wurden die Monoorganoquecksilberverbindungen zunächst mit Natriumdiethyldithiocarbamat komplexiert, die Komplexe mit Hexan extrahiert (vgl. Kapitel 3.2.2.3) und anschließend mit Alkylierungsreagenzien unterschiedlicher Reaktivität (Hexyllithium, Phenyllithium, Ethylmagnesiumchlorid, Pentylmagnesiumbromid, Phenylmagnesiumchlorid und tert-Butylmagnesiumchlorid) alkyliert.

Die Alkylierung der Alkoxy- und Arylquecksilberverbindungen gelang jedoch auch mit diesen Reagenzien nicht. Teilweise - so z.B. insbesondere beim sehr reaktiven Hexyllithium - zersetzten sich die Monoorganoquecksilber(II)verbindungen bei der Reaktion zu anorganischen Quecksilbersalzen, die anschließend als zweifach alkylierte Spezies nachzuweisen waren.

Fazit

Bei allen verwendeten Alkylierungsreaktionen gelang die gewünschte Umsetzung lediglich mit den Alkylquecksilber(II)species und mit anorganischen Quecksilbersalzen. Sofern sich die Analyse auf diese, in Umweltproben bedeutensten Spezies beschränken, kann die Alkylierung zur Probenvorbereitung eingesetzt werden. Die labileren Spezies werden dann aber nicht miterfaßt.

3.2.2.5. Probleme bei der Chromatographie von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen

Wie in den Kapiteln 3.2.2.2 und 3.2.2.3 vorgestellt wurde, lassen sich quecksilberorganische Verbindungen nach einer Derivatisierung mit schwefelhaltigen Liganden wie Thiolen oder Dithiocarbamaten gut chromatographieren. Nach einiger Gebrauchszeit der Säule werden die erhaltenen Signale jedoch breiter und flacher, so daß sich die Auftrennung der Species und die Nachweisgrenzen verschlechtern. Das Zeitintervall für die Verschlechterung ist dabei sehr unterschiedlich. Die Verschlechterung bei der Chromatographie von mit Dithiocarbamaten komplexierten Proben tritt schneller ein als bei den mit Thiolen umgesetzten Proben. In Abbildung 49 sind drei unter gleichen Bedingungen direkt hintereinander aufgenommene Chromatogramme eines mit Natriumdiethyldithiocarbamat komplexierten Multistandards dargestellt. Es handelt sich hierbei um ein Extrembeispiel, das die Problematik gut veranschaulicht.

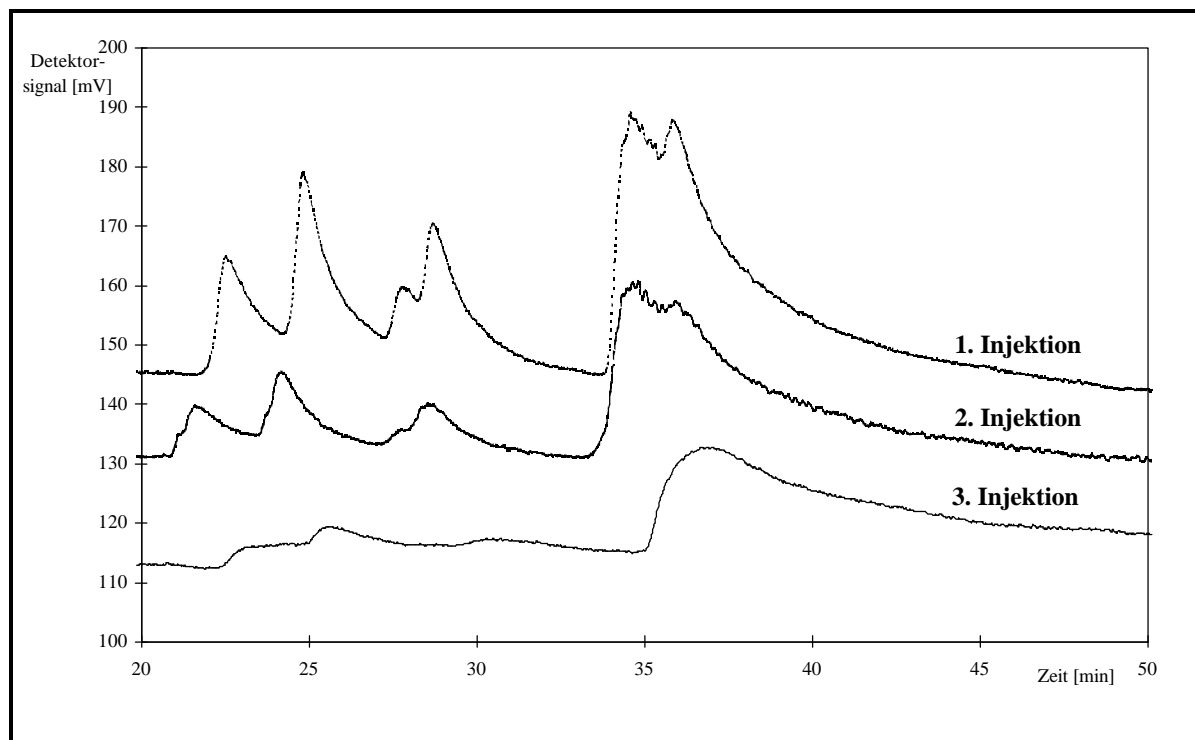


Abbildung 49: Vergleich dreier hintereinander aufgenommenen Chromatogramme eines mit Diethyldithiocarbamat derivatisierten Multistandards. Überkritisches Fluid: CO_2 ; Trennsäule: 10 m SB Methyl 100 (50 μm ID) mit 5 m Retentiongap (50 μm ID); chromatographische Bedingungen: Schaltzeit: 0,2 sec, 80°C isotherm, 10 min 100 bar, dann Druckgradient 2 bar/min auf 200 bar.

Die Verschlechterung der Chromatographie wird nur bei den Monoorganoquecksilber(II)verbindungen beobachtet. Diorganyle liefern weiterhin gute Ergebnisse. Somit handelt es sich offenbar nicht um ein apparatives Problem (z.B. verdreckte Eluenten), sondern um einen für die Monoorganoquecksilber(II)verbindungen spezifischen Effekt.

Es wurden zahlreiche Versuche unternommen, durch Spülen der Säule mit überkritischem Kohlendioxid und verschiedenen Lösungsmitteln die Säulen zu reinigen. Es wurde aber kein Verfahren gefunden, die Trennleistung der Säule für die Monoorganoquecksilber(II)verbindungen durch Spülen wieder zu verbessern. Häufig konnte die Trennleistung durch Auswechseln des Retentiongaps wieder deutlich verbessert werden. In einigen Fällen ist aber auch ein Auswechseln der Trennsäule erforderlich.

Eine Ursache für die beschriebenen Probleme könnte die Ablagerung von schwefelhaltigen Verbindungen auf der Trennsäule sein, die durch die bei der Derivatisierung zugesetzten Thiole bzw. Dithiocarbamate auf die Trennsäule gelangen. Aufgrund der größeren Labilität der Dithiocarbamate wäre so auch zu erklären, warum der Effekt bei ihnen verstärkt auftritt. Mit den abgelagerten Schwefelverbindungen können die quecksilberorganischen Verbindungen

aufgrund der hohen Thiophilie des Quecksilbers in Wechselwirkung treten und dadurch das chromatographische Ergebnis verschlechtern. Durch diesen Ansatz ließe sich auch erklären, daß die Probleme spezifisch bei den Monoorganoquecksilber(II)verbindungen auftreten. Weiterhin spricht dafür, daß der Effekt nicht beobachtet wird, wenn man die Monoorganoquecksilber(II)verbindungen in Form der Halogenide auf eine noch nicht „vergiftete“ Trennsäule injiziert, d.h. erst gar keine schwefelhaltigen Verbindungen in das chromatographische System gelangen läßt.

In der Literatur sind ähnliche Probleme bei der Analyse von Alkylquecksilberverbindungen mit GC-Methoden beschrieben. Eine gute Übersicht gibt J.E. O'Reilly [296]. In der GC werden bereits bei unbehandelten Säulen für Methyl- und Ethylquecksilber(II)chlorid extrem breite und flache Peaks erhalten. Nach einer geeigneten Konditionierung der Säulen werden die Peaks zunächst sehr scharf und mit der Zeit wieder flacher, wobei sich die Retention zu höheren Zeiten verschiebt. Die Konditionierung muß daher cyclisch wiederholt werden und kann einige Tage in Anspruch nehmen. Zur Konditionierung werden vor allem Quecksilbersalze in organischen Lösungsmitteln injiziert.

Als Ursache für die breiten Peaks werden aktive Stellen auf der Trennsäule angenommen, die durch die Konditionierung abgesättigt werden. Über die Art dieser aktiven Stellen bestehen keine klaren Vorstellungen. G. Westöö beobachtete jedoch bei seinen Untersuchungen, daß das chromatographische System besonders schnell bei Anwesenheit von schwefelhaltigen Verbindungen vergiftet wird [206]. Dies unterstützt die oben formulierte These, daß schwefelhaltige Verbindungen auf der Trennsäule zu den Problemen bei der Chromatographie von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen mit überkritischem Kohlendioxid führen.

Sofern die aufgestellte Hypothese richtig ist, müßte ähnlich wie bei den GC-Methoden durch Absättigung der aktiven Stellen durch eine geeignete Konditionierung des chromatographischen Systems eine Verbesserung der Chromatographie zu erreichen sein. Es wurde daher versucht, durch geeignete Konditionierungsprozeduren die Trennsäulen zu regenerieren.

3.2.2.5.1. Konditionierung der SFC-Säule mit Metallsalzen

Analog zu den GC-Erfahrungen wurden zunächst Lösungen verschiedener thiophiler Schwermetallsalze in organischen Lösungsmitteln unter variablen chromatographischen Bedingungen zur Konditionierung der „vergifteten“ Trennsäule verwendet.

3.2.2.5.1.1. Konditionierung mit Quecksilber(II)chlorid

In der GC werden fast ausschließlich Quecksilber(II)chlorid Lösungen in organischen Lösungsmitteln (Konzentration: 1mg/ml) zur Regenerierung der Säulen eingesetzt. Es wurde daher eine entsprechende Lösung in Toluol zunächst unter gleichen chromatographischen Bedingungen, bei denen auch die quecksilberorganischen Verbindungen analysiert werden, injiziert. In Abbildung 50 sind die erhaltenen Chromatogramme vor und nach der Injektion der Quecksilber(II)chlorid-Lösung dargestellt.

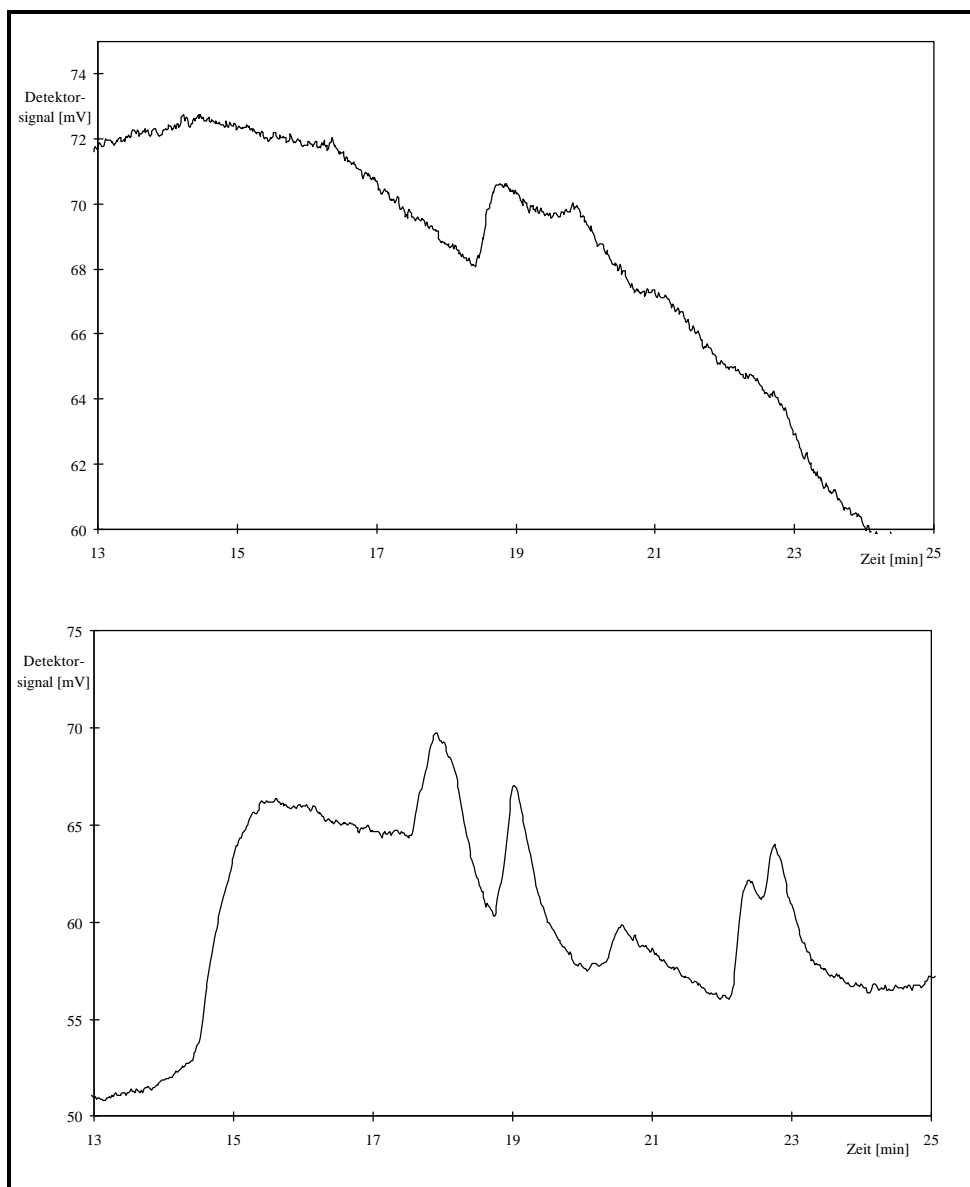


Abbildung 50: Veränderung der Chromatographie eines Multistandards quecksilberorganischer Verbindungen (enthält die Diethyldithiocarbamatkomplexe von MeHg^+ , EtHg^+ , MeOEtHg^+ , EtOEtHg^+ , PhHg^+ , TolHg^+ und Hg^{2+} in einer Konzentration von je $20 \mu\text{g Hg/ml}$) durch die Konditionierung der SFC-Säule mit Quecksilber(II)chlorid. Überkritisches Fluid: CO_2 ; Trennsäule: 10 m SB Methyl 100 ($50 \mu\text{m ID}$) mit 5m Reteniongap ($50 \mu\text{m ID}$); chromatographische Bedingungen: Injektionszeit: 0,2 sec, 80°C isotherm, 10 min 100 bar und anschließend Druckgradient 10 bar/min auf 400 bar.

Es ist ein deutlicher Effekt zu sehen. Während sich die Peaks der quecksilberorganischen Verbindungen vor der Behandlung der Säule kaum aus dem Untergrund abheben und stark überlappen, treten sie nach der Injektion der Quecksilber(II)chlorid-Lösung deutlich hervor und werden wesentlich besser aufgetrennt. Bei wiederholten Injektionen des Multistandards verschlechtern sich die Chromatogramme allerdings schnell wieder. Dies deutet darauf hin, daß die Ursache für die Probleme ähnlicher Natur wie bei der GC sind.

Es wurde dann versucht, durch Variation der chromatographischen Bedingungen bei der Konditionierung eine weitere Verbesserung der Ergebnisse zu erreichen. So wurde z.B. die Quecksilber(II)chlorid-Lösung bei sehr hohen Drücken injiziert, was jedoch keinen konditionierenden Effekt zeigte. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß die Lösefähigkeit überkritischer Fluide und die Flußrate in der Trennsäule mit dem Druck deutlich ansteigen und dadurch das Quecksilber(II) nicht hinreichend mit der Säule in Wechselwirkung treten kann, sondern gleich wieder ausgespült wird. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn bei niedrigen Drücken konditioniert wurde (50 bar isobar, mehrfache Injektion von Quecksilber(II)chlorid-Lösung). Die Ergebnisse waren allerdings schlecht reproduzierbar. Außerdem verschlechterten sich die Chromatographieergebnisse auch nach einer derartigen Behandlung schnell wieder.

Ein weiteres Problem bei der Verwendung von Quecksilber(II)chlorid als Konditionierungsmittel stellt die deutliche Erhöhung des Untergrunds dar. Wie der Abbildung 50 zu entnehmen ist, sitzen die Signale der quecksilberorganischen Verbindungen auf einem „Untergrundberg“, der vermutlich durch beim Druckprogramm langsam eluierendes Quecksilber(II)chlorid verursacht wird. Bei einer isobaren Konditionierung bei niedrigen Drücken wird ein noch deutlich schlechterer Untergrund erhalten.

Aufgrund der geringen Haltbarkeit, schlechten Reproduzierbarkeit, ihres hohen Zeitaufwands sowie der Störung der elementspezifischen Detektion ist eine Konditionierung der SFC-Trennsäule mit Quecksilber(II)chlorid nicht praktikabel, wenn auch eindeutig eine kurzzeitige Verbesserung der Chromatographie zu beobachten ist. Es wurde daher die Eignung anderer Schwermetallsalze untersucht.

3.2.2.5.1.2. Konditionierung mit Kupfer(II)chlorid

Kupfer zeichnet sich wie Quecksilber durch eine hohe Thiophilie aus, so daß zu erwarten war, daß mit Kupfersalzen ebenfalls eine Regeneration der SFC-Säulen zu erreichen ist, ohne daß die elementspezifische Detektion gestört wird. Für die Untersuchungen fand eine „vergiftete“ 8 m SB Biphenyl-30-Säule (Innendurchmesser 50 µm, Filmdicke 0,25 µm) der Firma Dionex Verwendung. Zur Behandlung der Säule kam eine 1500 µg/ml Kupfer(II)chlorid-Lösung in Methanol zum Einsatz.

Bei der systematischen Variation der chromatographischen Bedingungen zur Konditionierung der SFC-Säule mit Kupfer(II)chlorid konnten keine Bedingungen gefunden werden, die zu einer Verbesserung der chromatographischen Ergebnisse der quecksilberorganischen Verbindungen führen. Kupfer(II)chlorid ist somit als Konditionierungsmittel ungeeignet.

3.2.2.5.1.3. Konditionierung mit Cadmium(II)chlorid

Das bezüglich seiner chemischen Eigenschaften mit Quecksilber ähnlichste Element ist Cadmium. Es wurde daher untersucht, inwieweit Cadmiumsalze zur Regenerierung der SFC-Säulen eingesetzt werden können. Für die Untersuchung wurde eine 3m SB Octyl-50-Phase der Firma Dionex (Innendurchmesser 50µm, Filmdicke 0,25µm) verwendet. Injiziert wurden 4000 µg/ml Cadmium(II)chlorid-Lösungen in Methanol. Auch hierbei wurde keine Veränderungen des Detektoruntergrunds beobachtet.

Bei der systematischen Variation der Druckbedingungen bei der Konditionierung zeigte sich, daß in dem Fall, daß man das Konditionierungsmittel kurz vor der Injektion der Organoquecksilber(II)verbindungen injiziert, ein bemerkenswerter, in Abbildung 51 dargestellter Effekt auftritt:

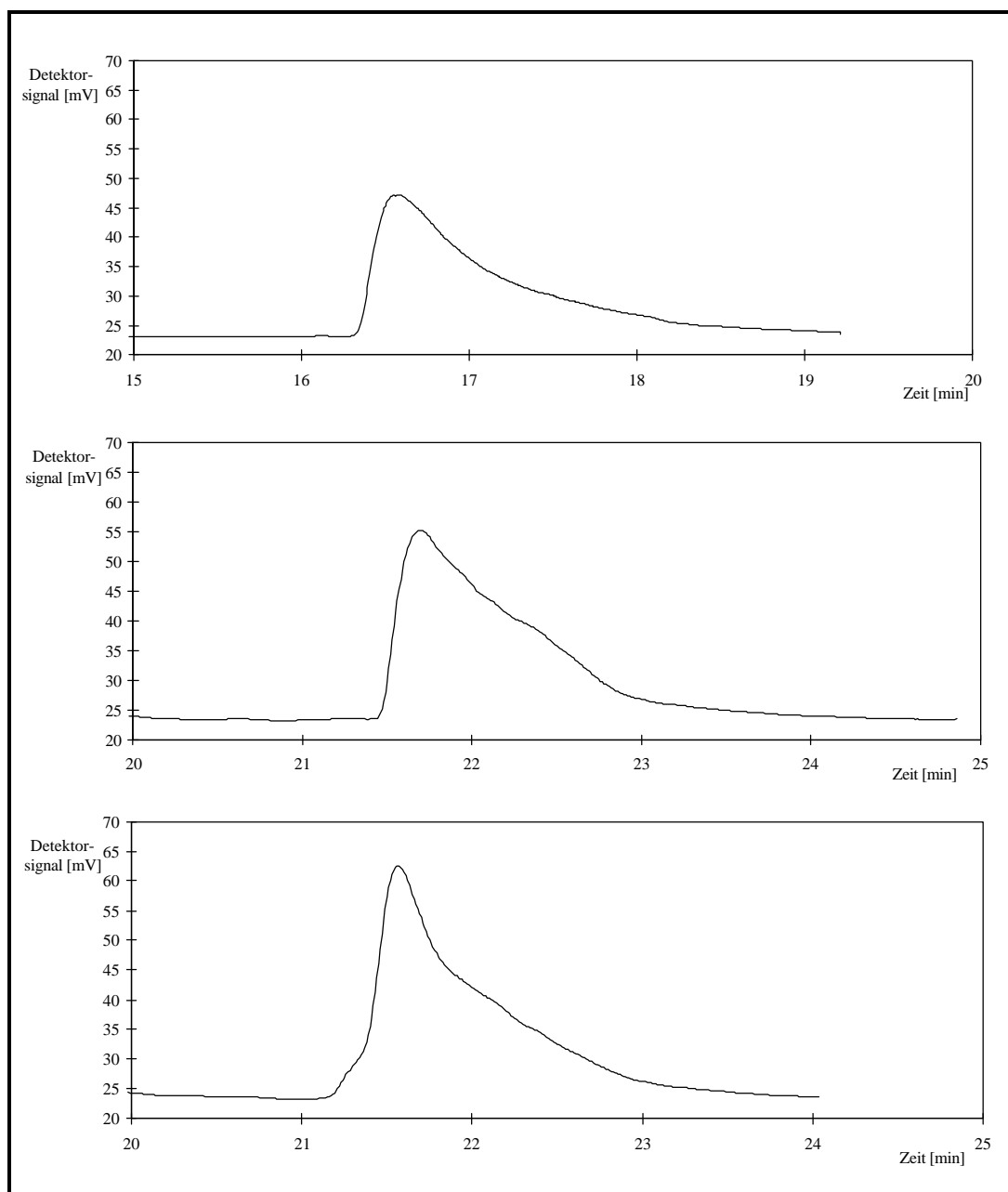


Abbildung 51: Veränderung der Chromatographie von Methylquecksilberbenzylthiolat ($250 \mu\text{g/ml}$ in Methanol) durch zuvorige Injektion von $4000 \mu\text{g/ml}$ CdCl_2 in Methanol. Überkritisches Fluid: CO_2 ; Trennsäule: 3m SB Octyl-50 ($50 \mu\text{m}$ ID); Chromatographische Bedingungen: Injektionszeit: 30 sec für CdCl_2 , 5 min später 0,2 sec für Standard; isotherm 80°C , 10 min 100 bar, dann mit 20 bar/min auf 400bar.

Oberes Chromatogramm: Ohne Cadmium(II)chlorid-Injektion; Mittleres und unteres Chromatogramm: hintereinander durchgeführte Trennungen mit zuvoriger Injektion des Cadmium(II)chlorids.

Die Peaks werden im Bereich des Peakmaximums deutlich schärfer und gehen dann wieder in ein starkes Tailing über, das den Peak insgesamt sehr breit werden läßt. Ursache für diese ungewöhnliche Peakform könnte sein, daß das in der Chromatographie vorweglaufende Cadmium(II)chlorid eine temporäre partielle Absättigung der aktiven Stellen auf der Säule bewirkt,

so daß ein Teil des anschließend injizierten Monoorganoquecksilberstandards ohne die peakverbreiternden Wechselwirkungen die Säule passieren kann. Das Cadmium(II)chlorid hat somit wie das Quecksilber(II) eine gewisse, wenn auch geringere konditionierende Wirkung. Bessere Resultate als die in Abbildung 51 dargestellten konnten allerdings nicht erreicht werden, so daß auch diese Regenerierungsprozedur keine praktikable Lösung darstellt.

Außerdem führt die Injektion der verschiedenen Schwermetallsalze generell zu dem Problem, daß sich der Restriktor leicht zusetzt. Dies führt zu einem zu stark variablen Retentionszeiten, zum anderen müssen die Restriktoren häufig ersetzt werden.

Als Alternative wurde daher untersucht, inwieweit in der Meßlösung vorhandene SFC-gängige Cadmiumkomplexe, die gegenüber den Quecksilberspecies im großen Überschuß vorliegen, zu einer Verbesserung führen, indem sie statt der Quecksilberspecies an die aktiven Stellen gebunden werden. Dazu wurde der Meßlösung ein 50-facher Überschuß an Cadmiumdibenzylthiocarbamat zudosiert. Auf die Chromatographie der quecksilberorganischen Verbindungen hatte dies jedoch keinen Einfluß.

3.2.2.5.2. Konditionierung der Trennsäule durch den Einsatz von Methanol als Modifizier im überkritischen Fluid

Als weitere Möglichkeit zur Regenerierung der Trennleistung von SFC-Säulen zur Chromatographie von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen kommt der Einsatz geeigneter Modifizier in Betracht. Hierbei ist insbesondere Methanol aussichtsreich, da es gut mit aktiven Stellen wechselwirken kann. Es findet daher in der SFC mit gepackten, nicht deaktivierten Säulen häufig Verwendung [365]. Des Weiteren sind die kritischen Konstanten von Kohlendioxid/Methanol-Gemischen nicht zu hoch, so daß sich derartige Gemische relativ einfach herstellen lassen.

Der Einsatz von Modifiern zur Regenerierung der SFC-Säulen hatte gegenüber dem Einsatz von Schwermetallsalzen zudem den Vorteil, daß er quasi „on-line“ erfolgte und damit die sehr zeitaufwendigen Konditionierungsprozeduren entfallen würden.

Mit dem in Kapitel 3.1.1.2 beschriebenen Modifiersystem wurden daher Kohlendioxid/Methanol-Gemische hergestellt und als überkritisches Fluid unter Verwendung von „vergifteten“ Trennsäulen eingesetzt. Bemerkenswert ist dabei, daß beim Wechsel der mobilen

Phase von reinem Kohlendioxid zum Kohlendioxid/Methanol-Gemisch Quecksilberspecies von der Trennsäule freigesetzt werden (vgl. Abbildung 52).

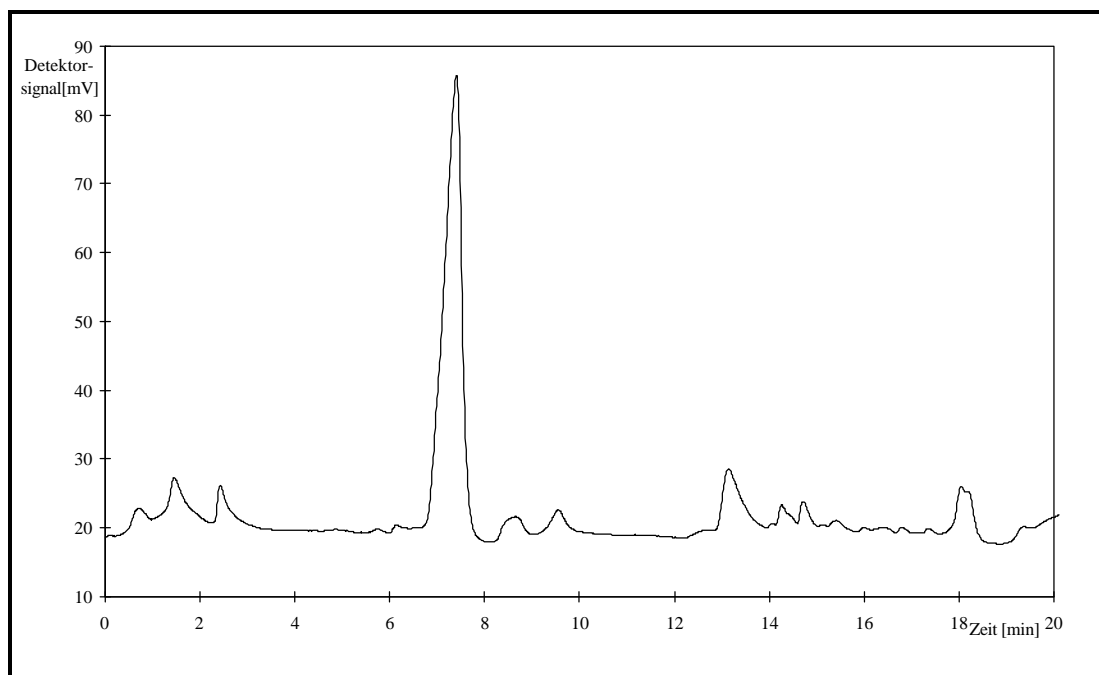


Abbildung 52: AFS-Signal beim Wechsel der mobilen Phase von reinem Kohlendioxid auf Kohlendioxid mit 10% Methanolgehalt. Trennsäule: 3 m SB-Octyl-50 (50 μ m ID); chromatographische Bedingungen: isotherm 80°C, der Druck wurde mit 100 bar/min zwischen 100 und 400 bar variiert, wobei der Enddruck jeweils 5 min gehalten wurde.

Die Signale müssen von Quecksilberverbindungen herrühren, die bei vorhergehenden Injektionen auf der Trennsäule verblieben sind und durch den Modifier wieder freigesetzt wurden. Dies unterstützt die These, daß die Verschlechterung der Chromatographie der Monorganoquecksilber(II)verbindungen auf eine Wechselwirkung mit aktiven Stellen der Trennsäule zurückzuführen ist. Erwartungsgemäß werden bei einem Wechsel der mobilen Phase von Kohlendioxid mit Methanol auf reines Kohlendioxid keine Signale im AFS registriert.

Vergleicht man, wie in Abbildung 53 dargestellt, die erhaltenen Chromatographieergebnisse unter Verwendung von reinem Kohlendioxid als mobiler Phase mit denen unter Modifiereinsatz, so zeigt sich eine Verbesserung durch den Modifier.

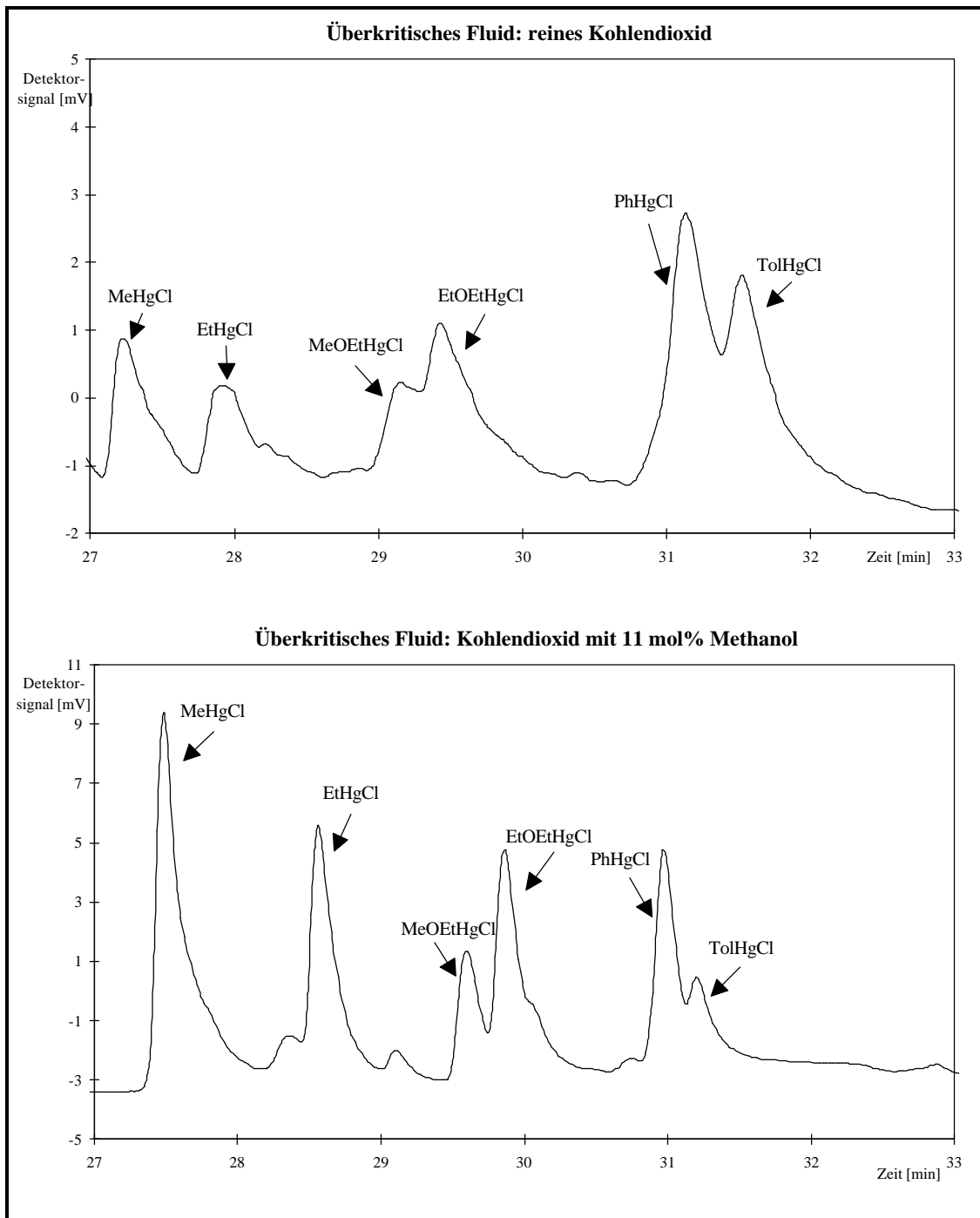


Abbildung 53: Chromatogramm eines Multistandards (enthält je $20 \mu\text{g Hg/ml}$ von MeHgCl , EtHgCl , MeOEtHgCl , EtOEtHgCl , PhHgCl und TolHgCl) unter Verwendung von reinem Kohlendioxid bzw. Kohlendioxid mit 11 mol% Methanol. Trennsäule: 10 m SB Methyl 100 ($50 \mu\text{m ID}$) mit 5 m Retentiongap ($50 \mu\text{m ID}$); chromatographische Bedingungen: Schaltzeit 0,2 sec, 80°C isotherm, 15 min 50 bar, anschließend mit 10 bar/min auf 300 bar.

Die Verbesserungen können zwei unterschiedliche Ursachen haben:

- Erhöhung des Lösevermögens der mobilen Phase für Monoorganoquecksilber(II)-verbindungen.
- Wechselwirkung des Modifiers mit aktiven Stellen im chromatographischen System, d.h. Verdrängung der Monoorganoquecksilber(II)-verbindungen aus der Bindung auf der Säule.

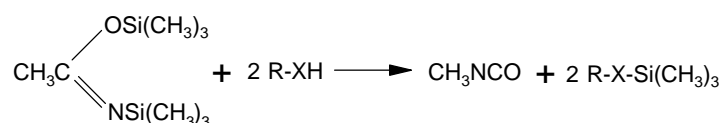
Der erstgenannte Punkt scheint nicht ausschlaggebend zu sein, da für die Monoorganoquecksilber(II)-verbindungen mit „unvergifteten“ Trennsäulen gute Chromatographieergebnisse erhalten werden. Bedeutsamer scheint die Absättigung aktiver Stellen auf der Trennsäule, die dann nicht mehr für eine Wechselwirkung mit den Monoorganoquecksilber(II)-verbindungen zur Verfügung stehen.

Die Wirksamkeit des Modifiereinsatzes ist allerdings beschränkt, so daß auch auf diesem Weg keine ausreichende Verbesserung der Trennleistung von Monoorganoquecksilber(II)-verbindungen auf „vergifteten“ Trennsäulen erreicht wurde.

3.2.2.5.3. Silanisierung der Trennsäule mit BSA

Silylierungsreaktionen werden vielfach zur Deaktivierung von Säulenmaterialien eingesetzt, um Wechselwirkungen polarer Komponenten mit dem Säulenmaterial oder den Wandungen zu verhindern. Läßt die Wirkung der Deaktivierung mit der Zeit nach, so kann durch einfache Injektion eines Silylierungsmittels in das chromatographische System die Deaktivierung wieder verbessert werden. Des weiteren lassen sich auf diese Weise polare Verbindungen in unpolarere und flüchtigere Verbindungen derivatisieren, was vielfach in der Probenvorbereitung für GC-Analysen ausgenutzt wird. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Trennsäulen und unbeschichteten Kapillaren sind durch Silylierungsreaktionen deaktiviert.

Sofern es sich bei den aktiven Stellen auf der SFC-Trennsäule um SH- oder OH-Strukturen handelt, sollten diese durch eine Silylierungsreaktion deaktiviert werden können. Ein besonders effektives Silylierungsmittel ist Bis(trimethylsilyl)acetamid (BSA):



Mit ihm wurde die Regenerierung der Trennsäule auf zwei Wegen versucht:

- Mehrfache Injektion von 50%iger BSA-Lösung in Methylenchlorid über den Time-Split-Injektor bei unterschiedlichen Drücken und 120°C.
- Pumpen einer 10%igen BSA-Lösung in Methylenchlorid durch die Trennsäule (Flußrate: 0,07ml/min; resultierender Druck: ca. 350bar; Temperatur: 120°C) mittels einer HPLC-Pumpe und anschließendem Spülen mit Methylenchlorid.

Durch beide Prozeduren konnten keine Verbesserungen des chromatographischen Verhaltens der quecksilberorganischen Verbindungen erzielt werden. Somit handelt es sich bei den „aktiven Stellen“ auf der Trennsäule offenbar nicht um Strukturen, die durch eine Silylierungsreaktion abgesättigt werden können.

3.2.2.5.4. Erhöhung der Schichtdicke der stationären Phase

Aus der Kapillar-GC ist bekannt, daß eine drastische Erhöhung der Dicke der stationären Phase zu einer wesentlichen Verbesserung des chromatographischen Verhaltens der quecksilberorganischen Verbindungen führt [297]. So ist eine Konditionierung der verwendeten Säulen über Monate nicht nötig, wenn eine Schichtdicke von 5µm verwendet wird.

Für alle in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen wurden Trennsäulen mit der für die SFC üblichen Schichtdicke von 0,25µm verwendet. Aus technischen Gründen sind bei den in der SFC eingesetzten Kapillar-Innendurchmessern von 50 und 100 µm Schichtdicken größer als 1 µm nicht herstellbar [366]. Stationäre Phasen mit einer Dicke von 0,5 µm sind noch käuflich erhältlich.

Es wurde daher eine 10 m Biphenyl-30-Trennsäule (100 µm ID) mit einer Schichtdicke von 0,5 µm für die Chromatographie der mit schwefelhaltigen Reagenzien derivatisierten Monoorganoquecksilber(II)spezies verwendet. Dabei zeigte sich, daß auch durch die Verdoppelung der Schichtdicke eine Verschlechterung der Chromatographieergebnisse mit der Zeit nicht zu verhindern ist. Sie trat jedoch nicht so schnell wie bei den Säulen mit geringeren Schichtdicken auf, da die Trennsäule aufgrund ihrer höheren Schichtdicke offenbar eine höhere „Kapazität“ für die Säulengifte hat.

3.2.2.6. Fazit der Untersuchungen zur Chromatographie von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen

Monoorganoquecksilber(II)verbindungen können in Form der Halogenide, der Thiolate und der Dithiocarbamate mit der SFC gut getrennt werden. Bei Verwendung der schwefelhaltigen Derivatisierungsreagenzien treten aber mit der Zeit deutliche Peakverbreiterungen auf. Diese sind vermutlich auf die Wechselwirkung mit aktiven Stellen auf der Trennsäule zurückzuführen, die durch die injizierten Schwefelkomponenten erzeugt werden.

Die verschiedenen untersuchten Ansätze zur Regenerierung der Trennsäule führten zwar z.T. zu kurzzeitigen Verbesserungen der chromatographischen Ergebnisse, eine ausreichende Regenerierung konnte aber nicht erreicht werden. Die Strategie muß somit darin bestehen, die Injektion schwefelhaltiger Verbindungen in das chromatographische System zu verhindern. Dies läßt sich dadurch gewährleisten, daß in der Probenvorbereitung auf den Einsatz schwefelhaltiger Verbindungen verzichtet wird. Die Monoorganoquecksilber(II)verbindungen wurden daher in den weiteren Arbeiten als Halogenide chromatographiert.

Als stationäre Phase hat sich insbesondere die HP-1-Kapillarsäule (10 m lang, 0,4 µm Schichtdicke) der Firma Hewlett-Packard bewährt. Die für die weiteren Untersuchungen ausschließlich verwendeten chromatographischen Bedingungen waren daher:

Überkritisches Fluid:	reines Kohlendioxid
Trennsäule:	10 m HP-1 mit 1,5 m Retentiongap (200µm ID)
Injektionszeit:	60 sec
Temperatur:	80°C isotherm
Druck:	10 min 50 bar, dann mit 100 bar/min auf 100 bar und anschließend mit 2 bar/min auf 200 bar

3.3. Abtrennung und Anreicherung von Monoorganoquecksilber(II)-verbindungen aus Sedimenten

Bei der Entwicklung eines Analysenverfahrens muß ganz allgemein eine an das verwendete Analysenprinzip adaptierte Probenvorbereitung ausgearbeitet werden. Die Probenvorbereitung ist derart zu gestalten, daß die interessierenden Analyten von störenden Matrixbestandteilen befreit und in eine meßbare Form überführt werden. Eine spezielle Problematik der Metallspeciesanalytik besteht in der zersetzungsfreien Isolierung der relativ labilen Species. Ferner müssen die Analyte in der Meßlösung in einem von der Analysenmethode gut zu bestimmenden Konzentrationsbereich vorliegen.

Für die Entwicklung einer Probenvorbereitung zur Bestimmung quecksilberorganischer Verbindungen in Sedimenten mit Hilfe des neuen SFC-AFS-Systems sind folgende Randbedingungen zu beachten:

- Um ein möglichst großes Aliquot der Probe ohne Verschlechterung des chromatographischen Verhaltens in das SFC-AFS-System aufgeben zu können, sollte der finale Extrakt in Methylenchlorid vorliegen und möglichst wenig Matrixbestandteile enthalten (vgl. Kapitel 3.1.4).
- Aufgrund der in Kapitel 3.2.2.5 dargestellten Probleme bei der Chromatographie der Monoorganoquecksilber(II)verbindungen in Gegenwart von schwefelhaltigen Liganden ist ihre Analyse in Form der Halogenide anzustreben.
- Es sollen möglichst viele quecksilberorganische Verbindungen erfaßt werden, wobei aufgrund seiner überragenden Bedeutung besonderes Augenmerk auf das Methylquecksilber(II) zu legen ist.
- Das Analysenverfahren muß Methylquecksilber(II)gehalte im Bereich von 0,5 µg/kg Trokensediment, wie sie in weitgehend unbelasteten Sedimenten gefunden werden, sicher nachweisen können. Dazu muß in die Probenvorbereitung eine Anreicherung implementiert werden.

Unter Beachtung der beschriebenen Randbedingungen wurde die in Abbildung 54 dargestellte Extraktionssequenz für die Bestimmung von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen in Sedimenten entwickelt.

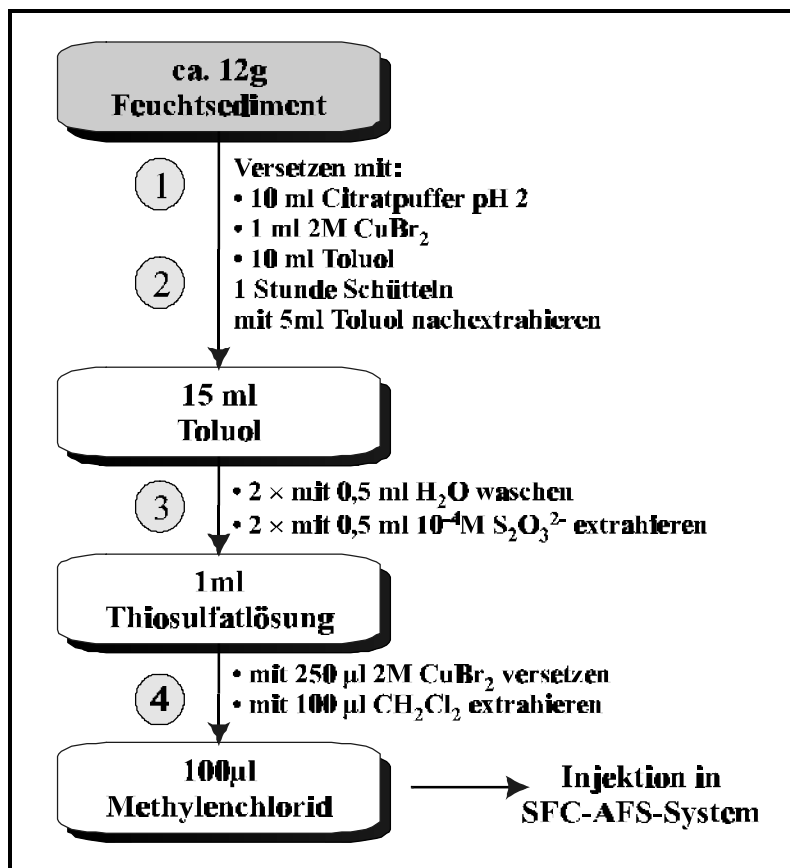
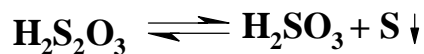


Abbildung 54: Aufbau der Extraktionssequenz für die Bestimmung von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen in Sedimenten mit anschließender SFC-AFS-Detektion.

Die Monoorganoquecksilber(II)verbindungen werden von den im Sediment vorhandenen, komplexierenden Gruppen bei pH 2 gelöst. Durch diese milden pH-Bedingungen wird eine Zersetzung der labilen Quecksilberspezies wie den Alkoxyethylquecksilber(II)verbindungen, die in den meisten literaturbeschriebenen Verfahren beobachtet wird, verhindert. Zur Unterstützung der Ablösung von der Matrix wird Kupfer(II)bromid zugesetzt, da das thiophile Kupfer(II) mit den Monoorganoquecksilber(II)verbindungen um die Bindungsplätze im Sediment konkurriert und dadurch deren Ablösung unterstützt. Dabei bilden sich die lipophilen Monoorganoquecksilber(II)bromide, die aus der wässrigen Phase durch eine Extraktion mit Toluol abgetrennt werden. An dieser Stelle könnte bereits ein Aliquot des erhaltenen organische Extrakts in das SFC-AFS-System injiziert werden. Da sie jedoch noch stark mit Matrixkomponenten verunreinigt sind und zudem die Analyten in zu geringen Konzentrationen vorliegen, werden die Monoorganoquecksilber(II)verbindungen zur weiteren Aufreinigung und Aufkonzentrierung wieder in die wässrige Phase überführt. Dies gelingt durch Bildung der sehr stabilen wasserlöslichen Thiosulfatokomplexe. Wie von *Hintelmann* gezeigt wurde, ist eine Konzen-

tration von 10^{-4} M Thiosulfat ausreichend, um die quecksilberorganischen Verbindungen quantitativ in die wäßrige Phase zu überführen [367]. Da Thiosulfatlösungen bei niedrigen pH-Werten gemäß



zerfallen [8], ist die Lösung auf pH 5 gepuffert.

Zur Rücküberführung der Quecksilbermonoorganyle in die organische Phase wird Kupfer(II)bromid zugesetzt und mit Methylenchlorid extrahiert. Das Cu^{2+} , das ebenfalls stabile Thiosulfatkomplexe bildet ($K_K: 10^{12.29}$ [368]), unterstützt die Freisetzung der quecksilberorganischen Verbindungen aus den Komplexen. Es bilden sich erneut die lipophilen Bromide, die für die Analyse in das SFC-AFS-System injiziert werden.

Ein Nachteil der verwendeten Extraktionssequenz ist, daß die Quecksilberdiorganyle, die mit dem SFC-AFS-Systems problemlos neben den Monoorganylen analysiert werden können, nicht miterfaßt werden, da sie nicht in die wäßrige Phase überführt werden. Auf diese Weise werden jedoch für die bedeutenderen Monoorganoquecksilber(II)verbindungen deutlich saubere und höher aufkonzentrierte Extrakte erhalten, so daß dieser Nachteil in Kauf genommen wurde.

Für die Validierung der verwendeten Extraktionssequenz wurden die einzelnen Teilschritte näher betrachtet, um ihren jeweiligen Einfluß auf die Wiederfindungsraten zu ermitteln. Für diese Untersuchungen wäre der Einsatz von Radiotracer sinnvoll gewesen. Dadurch hätten die Verluste in den einzelnen Extraktionsschritten einfach durch radioanalytisches Vermessen der jeweiligen Phasen ermittelt werden können. Diese Möglichkeit bestand aber aufgrund der Stilllegung der dafür vorgesehenen Laboratorien im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie während der gesamten Promotionszeit nicht, so daß die Wiederfindungsraten mit dem SFC-AFS-System bestimmt werden mußten.

Dies setzt voraus, daß die zu vermessende Lösung in einem organischen Lösungsmittel vorliegt. Die wäßrigen Phasen der Extraktionssequenz konnten daher nicht direkt vermessen werden, die quecksilberorganischen Verbindungen mußten zunächst in ein organisches Lösungsmittel überführt werden. Die Extraktionssequenz wurde daher von hinten aufbauend (letzter Extraktionsschritt zuerst) untersucht.

Für die Versuche wurden für jede betrachtete Verbindung (Methylquecksilberchlorid, Ethylquecksilberchlorid, Methoxyethylquecksilberchlorid, Ethoxyethylquecksilberchlorid, Phenyl-

quecksilberchlorid und Tolyquecksilberchlorid) 4 µg Hg dotiert. Zur Absicherung der Ergebnisse wurden die Versuche jeweils zweimal durchgeführt, die mit dem SFC-AFS-System bestimmten Wiederfindungsraten mit dem Mittelwert-t-Test verglichen und anschließend zusammengefaßt.

3.3.1. Überführung von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen aus wäßrigen Thiosulfatokomplexen in Methylenchlorid (Schritt Nr. 4)

Zur Überprüfung der Überführung von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen aus wäßrigen Thiosulfatokomplexen in Methylenchlorid wurde eine dotierte 10^{-4} M Thiosulfatlösung mit variablen Mengen einer 2 M Kupfer(II)bromidlösung versetzt und mit Methylenchlorid (Phasenverhältnis 1 : 1) zweimal extrahiert. Die Extraktionsausbeuten sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12: Wiederfindungsraten (in %) von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen bei zweimaliger Extraktion einer mit variablen Mengen Kupfer(II)bromid versetzten 10^{-4} M Thiosulfatlösung mit Methylenchlorid (Phasenverhältnis: 1 : 1) (die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall für $P=95\%$, $n_j=2$ und $f=5$ dar).

Verbindung	Konzentration CuBr_2 in 10^{-4} M Thiosulfatlösung					
	0,02 mol/l		0,18 mol/l		0,4 mol/l	
	1.Extrakt	2.Extrakt	1.Extrakt	2.Extrakt	1.Extrakt	2.Extrakt
MeHg⁺	55 ± 4	33,3 ± 1,9	90 ± 8	3,0 ± 0,6	96 ± 5	3,6 ± 0,1
EtHg⁺	89 ± 6	12,4 ± 0,1	96 ± 9	2,2 ± 0,4	99 ± 7	2,8 ± 0,1
MeOEtHg⁺	61 ± 8	39,9 ± 2,1	106 ± 13	3,3 ± 0,7	100 ± 12	1,0 ± 0,1
EtOEtHg⁺	72 ± 7	24,8 ± 0,9	105 ± 9	2,6 ± 0,6	97 ± 14	0,8 ± 0,2
PhHg⁺	94 ± 11	5,9 ± 0,2	93 ± 18	2,2 ± 0,8	92 ± 2	1,1 ± 0,2
TolHg⁺	97 ± 13	3,3 ± 0,1	80 ± 9	2,0 ± 0,6	90 ± 5	1,1 ± 0,1

Alle betrachteten Monoorganoquecksilber(II)verbindungen lassen sich mit sehr guten Ausbeuten aus den Thiosulfatokomplexen in Methylenchlorid überführen. Während die Arylquecksilber(II)verbindungen bereits bei niedrigen Konzentrationen an Kupfer(II)bromid quantitativ extrahiert werden, sind für die restlichen Verbindungen höhere Konzentrationen erforderlich. Dabei sind zwischen 0,18 M und 0,4 M Kupfer(II)bromidkonzentration keine

signifikanten Unterschiede zu erkennen, so daß eine Konzentration von 0,18 M als ausreichend erscheint.

Aufgrund der sehr guten Extraktionsausbeuten aller untersuchten Verbindungen wurde im folgenden untersucht, inwieweit sich in dem betrachteten Extraktionsschritt eine Anreicherung realisieren läßt. Dazu wurde das Phasenverhältnis zwischen der mit den quecksilberorganischen Verbindungen dotierten wäßrigen Phase, die 0,18 M Kupfer(II)bromid und 10^{-4} M Thio-sulfat enthielt, und dem Methylenchlorid variiert. Zur Überprüfung der Vollständigkeit der Extraktion wurde erneut zweimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind der Tabelle 13 zu entnehmen.

Tabelle 13: Wiederfindungsraten (in %) von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen bei der Variation des Phasenverhältnisses zwischen einer 0,18 M Kupfer(II)bromid enthaltenen 10^{-4} M Thiosulfatlösung und Methylenchlorid (die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall für $P=95\%$, $n_j=2$ und $f=5$ dar).

Verbindung	Verhältnis wäßrige Phase/ CH_2Cl_2					
	1 : 1		2 : 1		5 : 1	
	1.Extrakt	2.Extrakt	1.Extrakt	2.Extrakt	1.Extrakt	2.Extrakt
MeHg⁺	90 ± 8	3,0 ± 0,6	81 ± 4	4,2 ± 0,4	61 ± 4	18,8 ± 1,1
EtHg⁺	96 ± 9	2,2 ± 0,4	93 ± 4	2,6 ± 0,3	80 ± 4	13,6 ± 4,7
MeOEtHg⁺	106 ± 13	3,3 ± 0,7	83 ± 5	3,7 ± 0,8	70 ± 5	20,3 ± 2,4
EtOEtHg⁺	105 ± 9	2,6 ± 0,6	94 ± 6	2,6 ± 0,6	81 ± 4	17,6 ± 1,2
PhHg⁺	93 ± 18	2,2 ± 0,8	78 ± 3	0,7 ± 0,3	72 ± 4	5,9 ± 1,3
TolHg⁺	80 ± 9	2,0 ± 0,6	77 ± 4	1,1 ± 0,3	78 ± 7	6,0 ± 2,5

Die Wiederfindungsraten nehmen bei Veränderung des Phasenverhältnisses zugunsten der wäßrigen Phase insbesondere bei den Alkyl- und Alkoxyethylquecksilber(II)verbindungen ab. So können bei ihnen in dem zweiten Methylenchlorid-Extrakt bei einem Phasenverhältnis von 5:1 bereits bis zu 20% nachgewiesen werden. Da derart hohe Verluste bei der Anreicherung vor allem für das bedeutende Methylquecksilber(II) unvorteilhaft sind, wurde untersucht, inwieweit sich die Verluste durch Erhöhung der Kupfer(II)bromid-Konzentration in der wäßrigen Phase vermeiden lassen. Dazu wurde eine analoge Versuchsreihe durchgeführt, bei der statt der 0,18 M Kupfer(II)bromidlösung nun eine Konzentration von 0,4 M eingesetzt wurde. Tabelle 14 beschreibt die Ergebnisse.

Tabelle 14: Wiederfindungsraten (in %) von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen bei der Variation des Phasenverhältnisses zwischen einer 0,4 M Kupfer(II)bromid enthaltenen 10^{-4} M Thiosulfatlösung und Methylenchlorid (die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall für $P=95\%$, $n_j=2$ und $f=5$ dar).

Verbindung	Verhältnis wäßrige Phase/ CH_2Cl_2					
	1 : 1		5 : 1		10 : 1	
	1.Extrakt	2.Extrakt	1.Extrakt	2.Extrakt	1.Extrakt	2.Extrakt
MeHg⁺	96 ± 5	3,6 ± 0,1	108 ± 7	1,9 ± 0,1	98 ± 10	12,2 ± 1,1
EtHg⁺	99 ± 7	2,8 ± 0,1	118 ± 9	1,0 ± 0,1	124 ± 17	6,4 ± 0,4
MeOEtHg⁺	100 ± 12	1,0 ± 0,1	101 ± 21	1,1 ± 0,3	96 ± 8	6,8 ± 1,3
EtOEtHg⁺	97 ± 14	0,8 ± 0,2	107 ± 5	1,0 ± 0,1	108 ± 9	5,0 ± 0,4
PhHg⁺	92 ± 2	1,1 ± 0,2	112 ± 9	1,4 ± 0,1	126 ± 19	2,7 ± 0,4
TolHg⁺	90 ± 5	1,1 ± 0,1	113 ± 10	0,8 ± 0,0	111 ± 19	1,9 ± 0,8

Die Verluste lassen sich bei der Anreicherung durch Erhöhung der Kupfer(II)bromidkonzentration deutlich reduzieren. Selbst bei einem Phasenverhältnis von 10:1 werden sehr gute Wiederfindungen erzielt, so daß in diesem Extraktionsschritt problemlos eine Anreicherung um den Faktor 10 erreicht werden kann.

Bei den in Tabelle 13 und Tabelle 14 angegebenen Wiederfindungsraten wurde die Löslichkeit von Methylenchlorid in der wäßrigen Phase nicht berücksichtigt. Sie beträgt bei 20°C ca.20 g/l, was einer Löslichkeit von ca.15 ml/l entspricht [369]. Dies führt insbesondere bei dem Phasenverhältnis von 10:1 dazu, daß die Summen der Wiederfindungsraten für die erste und zweite Extraktion über 100% liegen.

Eine weitere Erhöhung der Kupfer(II)bromidkonzentration zur Verbesserung der Extraktionsausbeuten, die insbesondere für Methylquecksilber(II), das bei der zweiten Extraktion der Thiosulfatlösung noch zu ca. 10% wieder gefunden wird, wünschenswert wäre, ließ sich nicht realisieren. Die quecksilberorganischen Verbindungen bilden unter diesen Bedingungen Bromo-Komplexe, die aufgrund ihres ionischen Charakters bei der Extraktion in der wäßrigen Phase verbleiben [243].

3.3.2. Überführung von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen aus einem organischen Lösungsmittel in die wässrige Phase (Schritt Nr. 3)

Die Überführung der Monoorganoquecksilber(II)verbindungen aus einem organischen Lösungsmittel in die wässrige Phase wurde überprüft, indem ein dotiertes organisches Lösungsmittel (Methylenchlorid bzw. Toluol) zweimal mit einer wässrigen 10^{-4} M Thiosulfatlösung extrahiert wurde. Die Thiosulfatlösung wurde anschließend mit Kupfer(II)bromid versetzt ($\rightarrow 0,18$ M CuBr_2) und mit Methylenchlorid (Phasenverhältnis 1 : 1) extrahiert.

Da es anzustreben war, auch mit diesem Extraktionsschritt eine Anreicherung zu verbinden, wurde das Phasenverhältnis zwischen dem organischen Lösungsmittel und der Thiosulfatlösung variiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: Wiederfindungsraten (in %) von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen bei der Variation des Phasenverhältnisses zwischen organischem Lösungsmittel und einer 10^{-4} M Thiosulfatlösung; zweifache Extraktion (die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall für $P=95\%$, $n_j=2$ und $f=5$ dar).

Verbindung	Verhältnis organisches Lösungsmittel/wässrige Phase							
	5 : 1 (CH_2Cl_2)		10 : 1 (CH_2Cl_2)		20 : 1 (CH_2Cl_2)		20 : 1 (Toluol)	
	1.Extrakt	2.Extrakt	1.Extrakt	2.Extrakt	1.Extrakt	2.Extrakt	1.Extrakt	2.Extrakt
MeHg⁺	85 ± 12	8,4 ± 0,1	82 ± 6	6,6 ± 0,2	81 ± 9	1,5 ± 0,1	87 ± 9	5,1 ± 0,1
EtHg⁺	79 ± 8	8,2 ± 0,3	77 ± 7	6,4 ± 0,2	79 ± 10	2,8 ± 0,1	82 ± 5	3,7 ± 0,3
MeOEtHg⁺	80 ± 6	5,2 ± 0,9	76 ± 4	3,1 ± 0,1	78 ± 6	1,3 ± 0,2	81 ± 8	4,7 ± 0,6
EtOEtHg⁺	73 ± 9	6,9 ± 0,3	72 ± 5	5,6 ± 0,6	73 ± 7	1,9 ± 0,2	76 ± 4	4,7 ± 0,4
PhHg⁺	76 ± 11	5,5 ± 0,5	74 ± 6	3,0 ± 0,3	64 ± 8	5,2 ± 0,1	83 ± 12	5,1 ± 0,2
TolHg⁺	76 ± 10	8,7 ± 0,9	73 ± 6	5,8 ± 0,7	64 ± 5	11,2 ± 0,1	76 ± 5	4,9 ± 0,3

Die betrachteten Quecksilbermonoorganyle werden selbst bei einem Phasenverhältnis von 20:1 zugunsten der organischen Phase durch Bildung der Thiosulfatokomplexe mit guten Ausbeuten in die wässrige Phase überführt. Lediglich bei den Arylquecksilberverbindungen wird ein leichter Abfall der Wiederfindung bei einem Phasenverhältnis von 20:1 und der Verwendung von Methylenchlorid als organischem Lösungsmittel festgestellt. Wird allerdings Toluol als Lösungsmittel eingesetzt, so werden auch unter diesen Bedingungen alle betrachteten Verbindungen zu ca. 80% wiedergefunden. Die Extraktion der Monoorganoquecksilber(II)verbindungen aus organischen Lösungsmitteln läßt sich somit sehr gut mit einer Anreicherung verbinden.

Als organisches Lösungsmittel eignen sich sowohl Methylenchlorid als auch Toluol. Aufgrund der höheren Giftigkeit sowie Flüchtigkeit und der Entsorgungsproblematik bei der Verwen-

dung chlorierter Kohlenwasserstoffe ist es allerdings sinnvoll, an dieser Stelle auf die Verwendung von Methylenchlorid zu verzichten. Für die weiteren Untersuchungen wurde daher für diesen Extraktionsschritt Toluol verwendet.

3.3.3. Überprüfung der vollständigen Extraktionssequenz (Schritt Nr. 2)

Die vollständige Extraktionssequenz wurde überprüft, indem die für die Freisetzung der Monoorganoquecksilber(II)verbindungen aus der Matrix eingesetzten wäßrigen Pufferlösung pH 2, die 0,18 M Kupfer(II)bromid enthielt, dotiert und zweimal mit Toluol extrahiert wurde (Phasenverhältnis 1 : 1). Anschließend wurde die Toluolphase mit 10^{-4} M Thiosulfatlösung extrahiert (Phasenverhältnis 10 : 1) und die Monoorganoquecksilber(II)verbindungen abschließend durch Zugabe in Methylenchlorid überführt (Phasenverhältnis 1 : 1). Zur Überprüfung der Vollständigkeit der Extraktion wurde die Pufferlösung ein zweites Mal mit Toluol extrahiert. Die durch Messung mit dem SFC-AFS-System erhaltenen Wiederfindungsraten sind in Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 16: Wiederfindungsraten (in %) von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen bei zweifacher Extraktion eines 0,18M CuBr_2 enthaltenden Citratpuffers pH 2 mit Toluol und anschließender Rücküberführung in die wäßrige Phase durch Extraktion mit einer 10^{-4} M Thiosulfatlösung (die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall für $P=95\%$, $n_j=2$ und $f=5$ dar).

Verbindung	Wasch- und Extraktionsschritte							
	kein Waschschrift		1x0,5ml H_2O		2x0,5ml H_2O		2x0,5ml H_2O	
	1x1ml 10^{-4} M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	2.Extrakt	1x1ml 10^{-4} M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	2.Extrakt	1x1ml 10^{-4} M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	2.Extrakt	1.Extrakt	2.Extrakt
MeHg⁺	25 ± 19	30 ± 3	66 ± 7	18 ± 3	68 ± 7	8 ± 3	87 ± 7	5,3 ± 1,0
EtHg⁺	6 ± 3	18 ± 2	54 ± 7	39 ± 8	63 ± 6	13 ± 5	82 ± 5	9,5 ± 1,7
MeOEtHg⁺	23 ± 6	20 ± 7	65 ± 7	15 ± 2	70 ± 15	5 ± 1	77 ± 7	1,5 ± 0,2
EtOEtHg⁺	23 ± 6	39 ± 12	73 ± 15	21 ± 9	67 ± 11	7 ± 4	84 ± 5	2,5 ± 0,4
PhHg⁺	4 ± 1	14 ± 2	25 ± 2	39 ± 6	60 ± 3	21 ± 3	87 ± 8	10,8 ± 9,3
TolHg⁺	4 ± 2	5 ± 1	16 ± 7	35 ± 4	38 ± 4	43 ± 11	72 ± 7	16,6 ± 7,7

Überraschenderweise werden nur geringe Wiederfindungsraten festgestellt. So liegen die Ausbeuten für Methyl- und die Alkoxyethylquecksilber(II)verbindungen lediglich bei 25%, für Ethyl- und die Arylquecksilber(II)verbindungen sogar nur bei 5%.

Als Ursache kommt in Betracht, daß bei der Extraktion des Puffers mit Toluol geringe Mengen Kupfer(II)bromid verschleppt werden, die eine anschließende Überführung der quecksilberorganischen Verbindungen in die wäßrige Phase durch Bildung der Thiosulfatkomplexe stört. Es wurde daher untersucht, inwieweit sich die Extraktionsausbeuten durch Einführung von Waschschrritten verbessern lassen. Dazu wurde die Extraktionssequenz derart verändert, daß die Toluolphase vor der Extraktion mit der Thiosulfatlösung ein- bzw. zweimal mit je 0,5 ml Wasser gewaschen wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 und Abbildung 55 zusammengestellt.

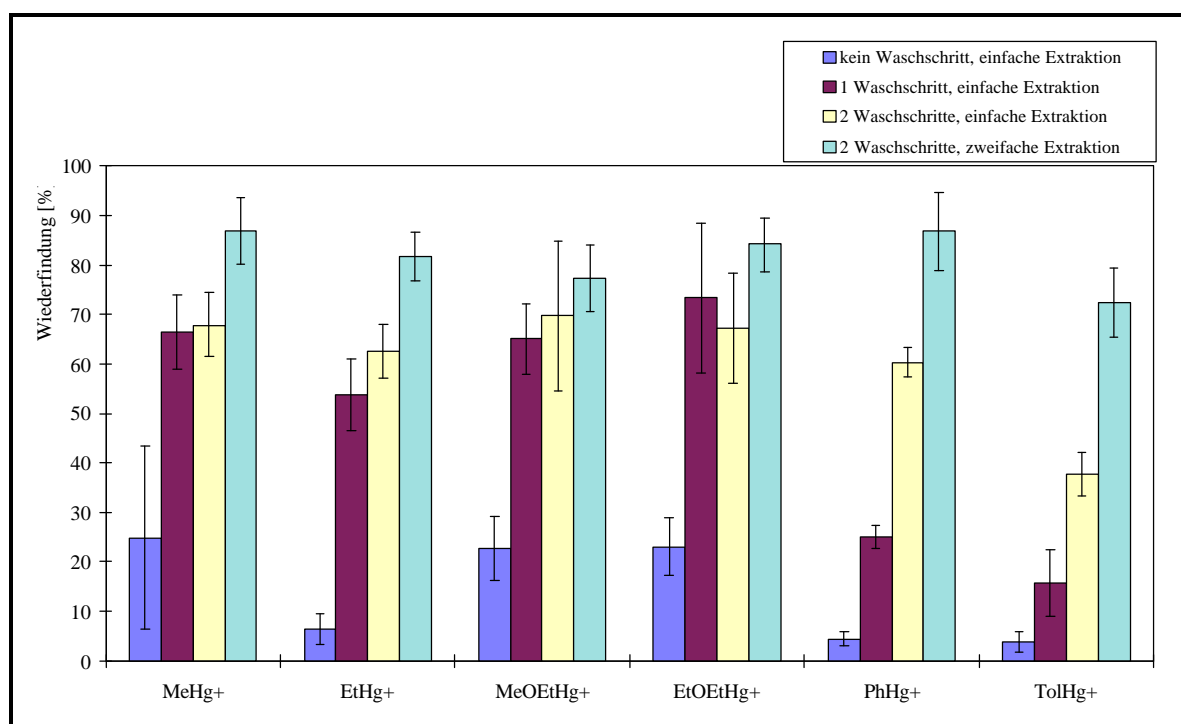


Abbildung 55: Verbesserung der Wiederfindungsraten von Monoorganoquecksilber(II)-verbindungen bei Extraktion eines 0,18 M CuBr_2 enthaltenden Puffers pH 2 mit Toluol und anschließender Rücküberführung in die wäßrige Phase durch Extraktion mit einer 10^{-4}M Thiosulfatlösung durch die Einführung von Waschschrritten und Mehrfachextraktion (die dargestellten Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall für $P=95\%$, $n_j=2$ und $f=5$ dar).

Die Einführung von Waschschrritten führen zu einer deutlichen Steigerung der Extraktionsausbeuten. Somit scheint die Gegenwart geringer Mengen Kupfer(II)bromids bei der Extraktion des Toluols mit Thiosulfatlösung die Ursache für die verminderten Wiederfindungsraten zu sein.

Da insbesondere die Ausbeuten der Arylquecksilberverbindungen auch nach der Einführung von zwei Waschschrritten noch unbefriedigend sind, wurde untersucht, inwieweit sich die

Wiederfindungsraten durch zweifache Extraktion der Toluolphase mit je 0,5 ml statt einfacher Extraktion mit 1 ml Thiosulfatlösung verbessern lassen. Die Ergebnisse sind ebenfalls der Tabelle 16 und Abbildung 55 zu entnehmen.

Es zeigte sich, daß sich so die Ausbeuten aller untersuchten Verbindungen auf ca. 80% steigern lassen. Für die weiteren Untersuchungen wurde daher diese Modifizierung der Extraktionssequenz beibehalten.

3.3.4. Anwendung auf dotierte Sedimente (Schritt Nr. 1)

Zur Überprüfung der Eignung der entwickelten Extraktionssequenz sowie zur Ermittlung der Wiederfindungsraten wurde ein Sediment (am 22.02.1997 in der Este im Trinkwasserschutzgebiet Eilendorf bei Buxtehude genommen), das mit unterschiedlichen Mengen an quecksilberorganischen Verbindungen aus dem Bereich realer Gehalte dotiert war, untersucht.

Bei der Ermittlung des Blindwerts des Sediments war die quantitative Phasentrennung zwischen dem wäßrigen Sedimentextrakt und dem Toluol schwierig. Es wurde daher bei dieser und allen weiteren Sedimentextraktionen mit 5 ml Toluol nachextrahiert. Als weitere Änderung wurde die in dem anschließenden Extraktionsschritt gewonnene Thiosulfatlösung nach Zugabe von Kupfer(II)bromid (\rightarrow 0,4 M CuBr_2) mit Methylenchlorid im Phasenverhältnis 10 : 1 extrahiert, um eine verstärkte Anreicherung zu erreichen. Unter der Annahme einer 100%igen Wiederfindung wurden in dem Sediment 0,99 $\mu\text{g Hg/kg}$ Methylquecksilber(II) nachgewiesen. Die Ergebnisse für die Dotierungsexperimente wurden entsprechend korrigiert.

Für die Dotierungsexperimente wurde Feuchtsediment mit verschiedenen Mengen der Monoorganoquecksilber(II)verbindungen (50 ng, 200 ng bzw. 500 ng Quecksilber absolut je Verbindung) versetzt und 30 min gewartet, um den quecksilberorganischen Verbindungen Gelegenheit zu geben, sich an die Matrixbestandteile zu binden. Anschließend wurde die zur Bestimmung des Blindwerts beschriebene Extraktionssequenz durchgeführt und die Ausbeuten mit dem SFC-AFS-System ermittelt. Die erhaltenen Werte der drei Konzentrationsniveaus wurden mittels einfacher Varianzanalyse verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17: Wiederfindungsraten bei Dotierungsexperimenten in % (die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall für $P=95\%$ und $f=3$ dar; $C^2_{\text{grenz}}(P=99\%,f=2)=9,21$; $F_{\text{grenz}}(P=99\%,f_1=2, f_2=9)=8,02$).

Verbindung	Dotierung			Bartlett-Test χ^2_{grenz}	Varianzanalyse F_{grenz}	mittlere Wiederfindung
	500 ng Hg	200 ng Hg	50 ng Hg			
MeHg ⁺	88 ± 9	94 ± 6	89 ± 13	1,79	3,10	91
EtHg ⁺	91 ± 15	81 ± 10	90 ± 15	0,56	4,15	87
MeOEtHg ⁺	77 ± 6	82 ± 9	84 ± 6	0,53	6,60	81
EtOEtHg ⁺	74 ± 11	79 ± 12	77 ± 9	0,26	1,43	76
PhHg ⁺	68 ± 16	64 ± 6	71 ± 17	2,74	1,89	68
TolHg ⁺	68 ± 17	66 ± 5	67 ± 8	4,76	0,33	67

Die Extraktionsausbeute ist im untersuchten Konzentrationsbereich vom Analytgehalt unabhängig. Man kann daher von einer einheitlichen Wiederfindungsrate ausgehen.

Für alle untersuchten Verbindungen werden gute Wiederfindungsraten erzielt. Vergleicht man diese mit denen ohne Matrixeinfluß (vgl. Tabelle 16), so sind nur geringfügige Unterschiede festzustellen. Bei diesem Vergleich ist jedoch zu beachten, daß bei den Sedimentextraktionen eine zweite Extraktion des Puffers mit Toluol eingeführt wurde. Außerdem wurde die Überführung der quecksilberorganischen Verbindungen aus den Thiosulfatkomplexen in Methylchlorid bei einem Phasenverhältnis von 10:1 durchgeführt, ohne die Löslichkeit des Methylchlorids in Wasser zu berücksichtigen (vgl. Kapitel 3.3.1).

Neben den guten Wiederfindungsraten für die untersuchten Verbindungen ist der hohe Anreicherungsfaktor von 100 während der Extraktionssequenz hervorzuheben, der aufgrund der günstigen Verteilungskoeffizienten bei den angewendeten Extraktionsschritten möglich ist. Dadurch läßt sich die Nachweisgrenze des Analysenverfahrens in Konzentrationsbereiche senken, die in wenig belasteten Sedimenten vorliegen.

Durch die Kombination der entwickelten Extraktionssequenz mit dem nachweisstarken SFC-AFS-System steht ein leistungsstarkes Analysenverfahren für die Bestimmung von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen in Sedimenten zur Verfügung, dessen Aufbau in Abbildung 56 schematisch dargestellt ist.

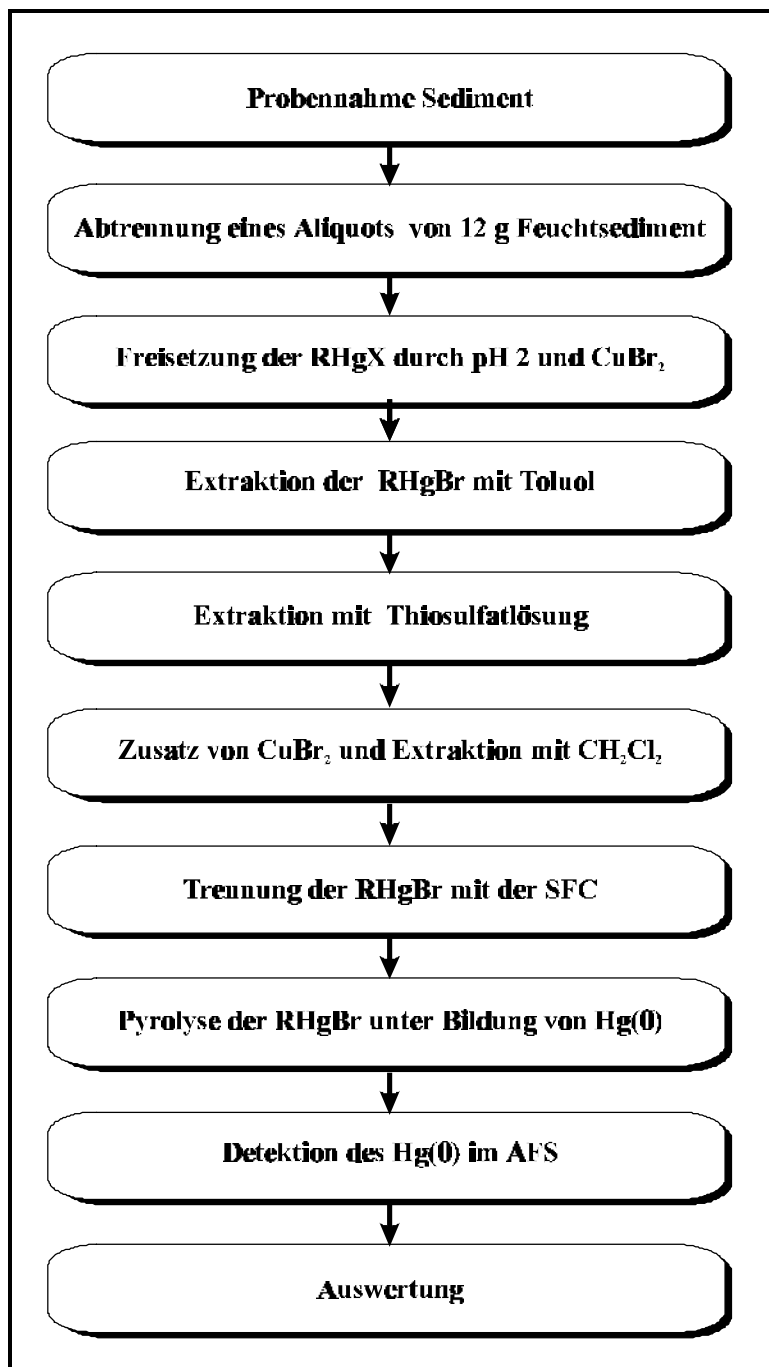


Abbildung 56: Aufbau des entwickelten Analysenverfahrens zur Bestimmung von Monoorganomercur(II)verbindungen in Sedimenten.

3.3.5. Reproduzierbarkeit der ermittelten Gehalte

Für die Eignung eines Analysenverfahrens ist es unerlässlich, daß die gefundenen Gehalte reproduzierbar sind. Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt gezeigt werden konnte, werden bei unterschiedlichen Gehalten gleiche Extraktionsausbeuten erzielt, so daß in sofern eine gute Reproduzierbarkeit gegeben ist.

Bei den Dotierungsversuchen konnte aber die Problematik der Gewinnung einer repräsentativen Probe aus der vorhandenen Primärprobe nicht mitberücksichtigt werden. Die Reproduzierbarkeit wurde daher an einer realen, undotierten Sedimentprobe (am 4.2.1998 am Wehr bei Geestacht in der Elbe gewonnen) überprüft.

Dazu wurden drei Aliquote der Primärprobe gewonnen und die Gehalte der Monoorganosilber(II)verbindungen bestimmt. Es konnte nur Methylquecksilber(II) nachgewiesen werden. Die in den drei Proben gefundenen Gehalte sind in Tabelle 18 zusammengefaßt.

Tabelle 18: Dreifache Analyse eines Sediments vom Wehr bei Geestacht zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit des entwickelten Analysenverfahrens (die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall für $P=95\%$ und $f=3$ dar; $C^2_{\text{grenz}}(P=99\%, f=2)=9,21$; $F_{\text{grenz}}(P=99\%, f_1=2, f_2=9)=8,02$).

Probe	MeHg+ [µg Hg/kg TS]	Bartlett-Test χ^2_{grenz}	Varianzanalyse F_{grenz}
1	3,60 ± 0,51	0,44	4,48
2	3,83 ± 0,43		
3	4,01 ± 0,63		
Mittelwert	3,81 ± 0,12		

Die Varianzanalyse ergibt, daß die auftretenden Schwankungen in den Gehalten der drei Teilproben auf statistische Streuungen zurückzuführen sind. Das angewendete Analysenverfahren erscheint somit gut reproduzierbar.

3.3.6. Nachweis- und Erfassungsgrenzen des Gesamtanalysenverfahrens

Die Nachweis- und Erfassungsgrenze des entwickelten, in Abbildung 56 als Fließschema dargestellten Analysenverfahrens hängt neben des absoluten Nachweis- bzw. Erfassungsvermögens des SFC-AFS-Systems (siehe Kapitel 3.1.6) von der Einwaage an Trockensediment E , der Wiederfindungsrate WF der betrachteten Verbindung (siehe Kapitel 3.3.4), dem Volumen des finalen Extrakts V (100 µl) und dem Injektionsvolumen I (1 µl) ab:

$$x_{N,Verf.} = \frac{V \cdot x_{N,SFC-AFS}}{E \cdot WF \cdot I} \quad \text{bzw.} \quad x_{E,Verf.} = \frac{V \cdot x_{E,SFC-AFS}}{E \cdot WF \cdot I}$$

Aufgrund der Verwendung von Feuchtsedimenten ist außerdem der Wassergehalt der jeweiligen Probe zu berücksichtigen, wenn man - was üblich ist - die Angaben auf Trockensedimente beziehen will. Für die Berechnung wurde von einem mittleren Wassergehalt von 50% ausgegangen, so daß bei einer Einwaage von 12 g Feuchtsediment 6 g Trockensediment resultieren. Dieser Wert stellt einen Erfahrungswert aus den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Wassergehaltsbestimmungen realer Proben dar. Die für die verschiedenen quecksilberorganischen Verbindungen berechneten Nachweis- und Erfassungsgrenzen für das entwickelte Analysenverfahren sind in Tabelle 19 zusammengestellt.

Tabelle 19: Nachweis- und Erfassungsgrenzen des entwickelten Analysenverfahrens für die untersuchten quecksilberorganischen Verbindungen (nach DIN 32 645).

Verbindung	$x_{N,SFC-AFS}$ [pg Hg]	$WF_{\text{Extraktion}}$ [%]	$x_{N,Verf.}$ [µg Hg/kg TS]	$x_{E,Verf.}$ [µg Hg/kg TS]
MeHg⁺	7	91	0,13	0,27
EtHg⁺	8	87	0,15	0,30
MeOEtHg⁺	20	81	0,40	0,80
EtOEtHg⁺	17	76	0,38	0,76
PhHg⁺	49	68	1,20	2,41
TolHg⁺	55	67	1,38	2,76

Die ermittelten Erfassungsgrenzen liegen im Bereich von 0,27 bis 2,76 µg/kg Trockensediment, wobei für das in der Umweltanalytik besonders bedeutsame Methylquecksilber(II) der beste Wert erreicht wird. Das Analysenverfahren erlaubt somit auch die Untersuchung wenig belasteter Proben.

3.4. Bestimmung quecksilberorganischer Verbindungen in ausgewählten Sedimenten

Das entwickelte Analysenverfahren zur Bestimmung quecksilberorganischer Verbindungen in Sedimenten wurde prototypisch auf Proben aus dem Oberlauf der Vereinigten Mulde und dem Odergebiet angewendet.

3.4.1. Untersuchung von Sedimenten aus Mulde und Fuhne

Die Mulde ist mit einem mittleren Abfluß von 73 m³/s einer der wichtigsten Nebenflüsse der Elbe und stellt das Hauptentwässerungssystem des Erzgebirges Richtung Norden dar. Quecksilber ist im größten Teil des Muldesystems kein Problemelement. Nur im Oberlauf der Vereinigten Mulde wurden in der Vergangenheit z.T. extrem hohe Quecksilberkonzentrationen festgestellt, die auf Einleitungen aus der chemischen Industrie in Bitterfeld-Wolfen (Chlor-Alkali-Elektrolyse nach dem Amalgamverfahren) zurückzuführen waren.

Zur Bestimmung der Gehalte quecksilberorganischer Verbindungen im Oberlauf der vereinigten Mulde wurde am 10.6.1998 eine Probennahme in diesem Bereich durchgeführt. Die Lage der 3 Probennahmepunkte ist in Abbildung 57 dargestellt.

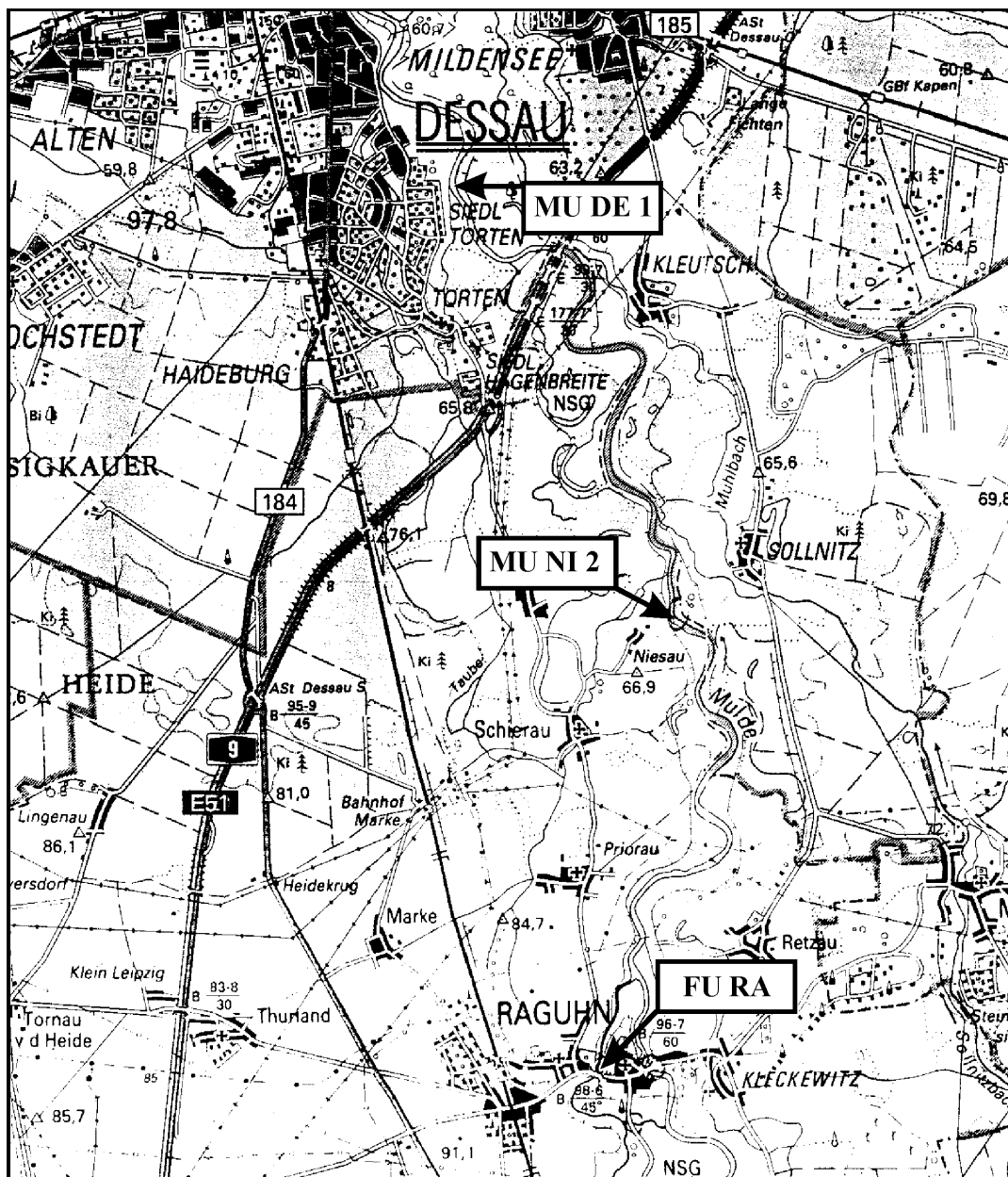


Abbildung 57: Probennahmepunkte in der Mulde

Die Analyse mit Hilfe des entwickelten Analysenverfahrens ergab als einzige quecksilberorganische Verbindung Methylquecksilber(II). In Abbildung 58 ist beispielhaft ein Chromatogramm des Extrakts der bei Niessau genommenen Sedimentprobe dargestellt.

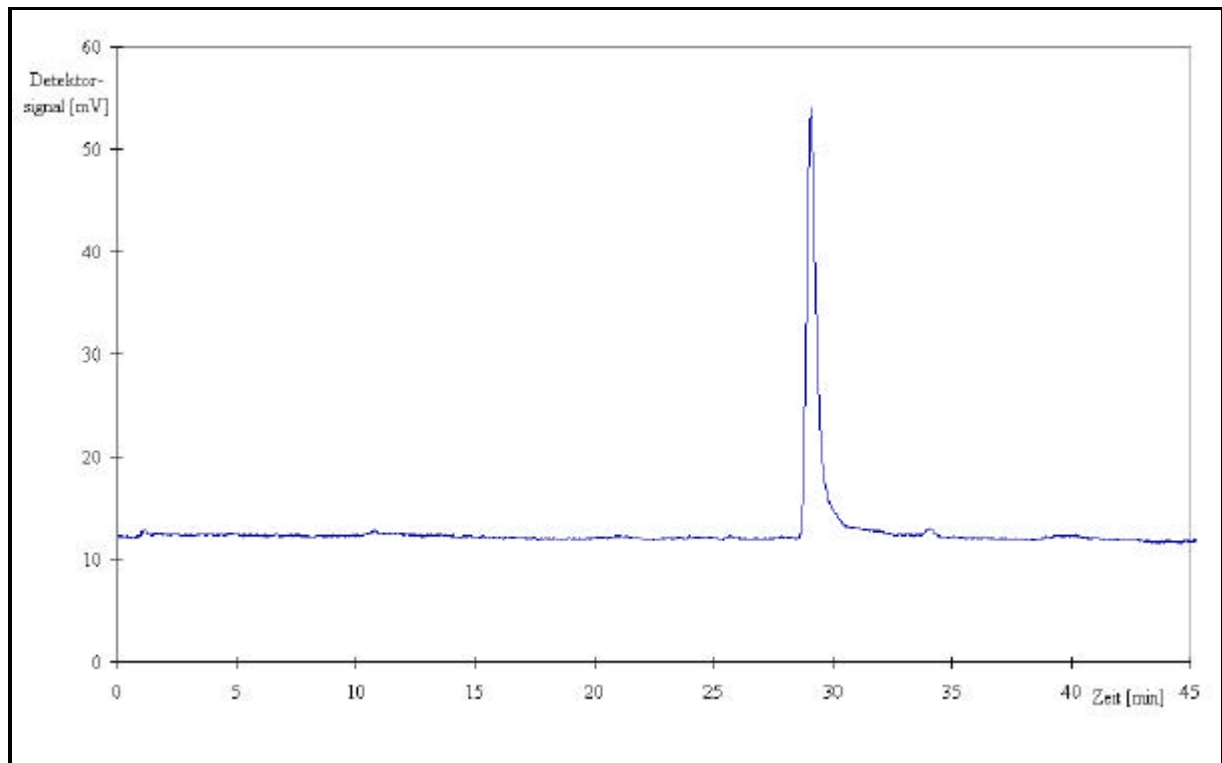


Abbildung 58: Signal von Methylquecksilber(II) nach Aufarbeitung einer Sedimentprobe aus der Mulde bei Niessau

Die Auswertung des Signals für Methylquecksilber(II) war aufgrund der Nachweisstärke des Analysenverfahrens und der elementspezifischen Detektion völlig unproblematisch. Die ermittelten Gehalte bezogen auf das Trockensediment sind in Tabelle 20 zusammengefaßt.

Tabelle 20: Methylquecksilber(II)-Gehalte in Sedimenten aus Mulde und Fuhne (die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall für $P=95\%$ und $f=3$ dar)

Probenort	Probenkennzeichnung	MeHg ⁺ [µg Hg/kg TS]
Fuhne, Raguhn	Fu Ra	8 ± 1
Mulde, Niessau	Mu Ni 1	12 ± 3
Mulde, Dessau	Mu De 2	11 ± 2

Es wurden Methylquecksilber(II)gehalte im Bereich von 10 µg/kg Trockensediment festgestellt.

3.4.2. Untersuchung von Odersedimenten

Die bisher in der Oder durchgeführten Untersuchungen zum Quecksilber bezogen sich ausschließlich auf die Bestimmung der Quecksilbergesamtgehalte. Die besonders gefährlichen quecksilberorganischen Verbindungen wurden bisher nicht untersucht.

Es wurden daher im Rahmen zweier Probennahmekampagnen des Internationalen Oderprojekts (IOP) Sedimentproben genommen und auf ihren Gehalt an quecksilberorganischen Verbindungen untersucht. Die erste Probennahme fand im September 1997 direkt nach der Jahrhundertflut (Durchflußmengen der Oder bis 3.700m³/s [370]) statt. Die zweite Probennahme wurde im November 1997 durchgeführt. Die Lage der Probennahmepunkte ist der Karte in Abbildung 59 zu entnehmen.

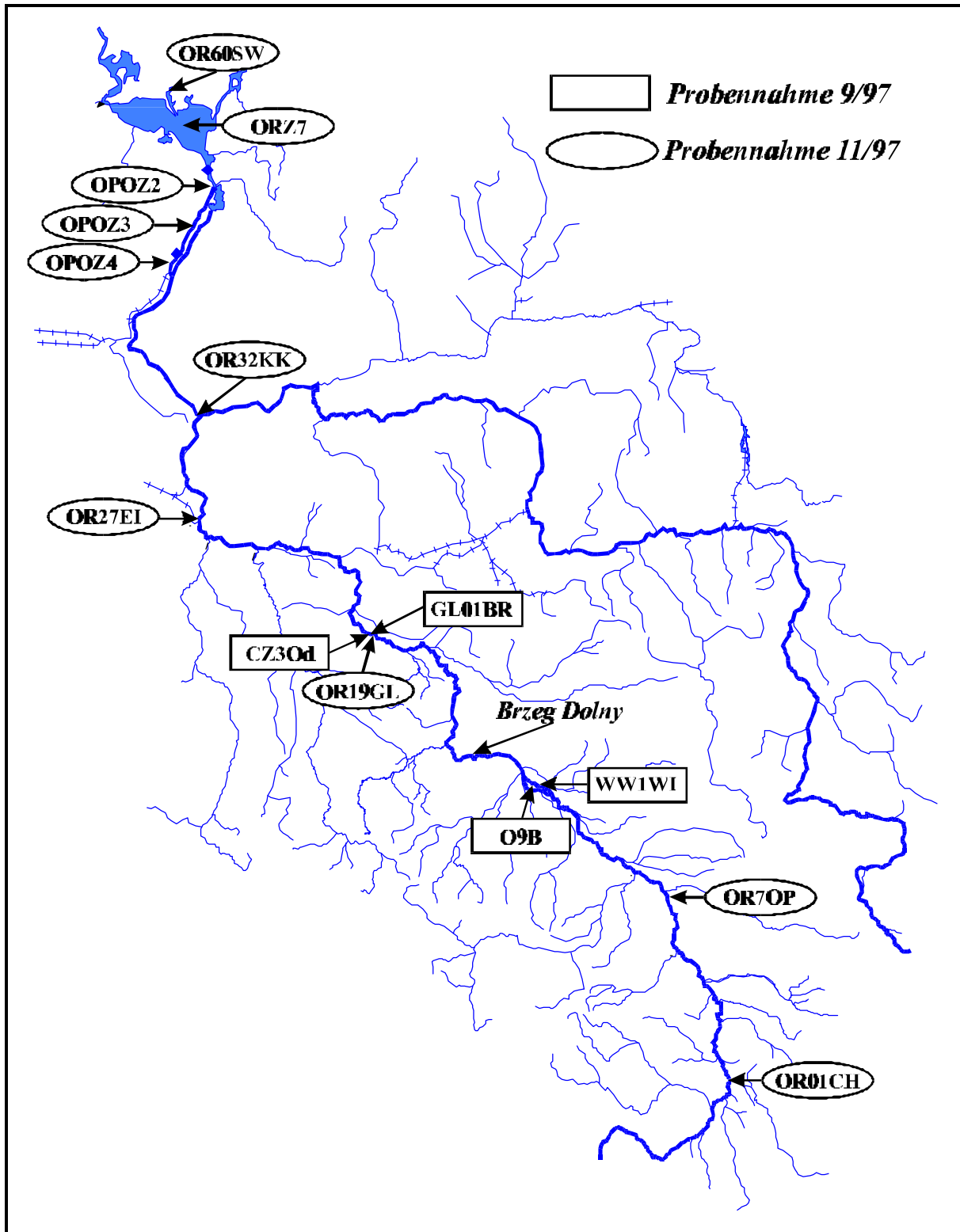


Abbildung 59: Probennahmepunkte in der Oder

Wie in der Mulde konnte auch in der Oder nur Methylquecksilber(II) in den Sedimenten nachgewiesen werden. Die ermittelten Gehalte sind in Tabelle 21 zusammengestellt.

Tabelle 21: Methylquecksilber(II)-Gehalte in Sedimenten der Oder (die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall für $P=95\%$ und $f=3$ dar)

Probenort	Kennzeichnung im IOP	MeHg ⁺ [µg Hg/kg TS]
Probennahmekampagne 9/97		
Wroclaw	WW1WI	1,4 ± 0,4
Wroclaw	O9B	2,9 ± 0,4
Glogow	GC01Br	6,0 ± 1,9
Czerna	Cz3Od	6,6 ± 1,0
Probennahmekampagne 11/97		
Chalupki	OR 01 CH	5,5 ± 1,2
Opole	OR 07 OP	2,6 ± 0,3
Glogow	OR 19 GL	24,1 ± 3,9
Eisenhüttenstadt	OR 27 EI	0,9 ± 0,2
Kostrzyn	OR 32 KK	9,2 ± 0,3
Westoder, Groß Pinnow	OpOz 4	2,2 ± 0,2
Westoder, Mescherin	OpOz 3	1,6 ± 0,2
Westoder, Kurowski	OpOz 2	5,1 ± 0,4
Stettiner Haff	OP Z 7	0,6 ± 0,4
Swinoujscie	OR 60 SW	6,6 ± 0,2

Die höchsten Gehalte wurden im Mittellauf der Oder festgestellt, wobei insbesondere der mit 24 µg/kg hohe Wert bei Glogow während der Probennahmekampagne 11/97 hervorsticht. Ihm gegenüber steht der bei Eisenhüttenstadt ermittelte niedrigste Gehalt von 0,9 µg/kg. Bei ihm ist aber zu berücksichtigen, daß ein sehr sandiges Sediment vorlag.

4. Diskussion der Ergebnisse

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein neuartiges Analysenverfahren zur Bestimmung quecksilberorganischer Verbindungen in Sedimenten entwickelt. Vorgabe waren der Einsatz der Chromatographie mit überkritischen Fluiden (SFC) zur Trennung der quecksilberorganischen Verbindungen und die Atomfluoreszenzspektrometrie für ihre on-line Detektion. Es wurden verschiedene Varianten für die Kopplung von SFC und AFS realisiert, optimiert und miteinander verglichen. Aufgrund der schonenden Chromatographie ermöglicht das entwickelte SFC-AFS-System die problemlose Bestimmung der thermolabilen Quecksilberspezies. Für den Einsatz der neuen Analysenmethode zur Bestimmung von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen in Sedimenten wurde eine leistungsfähige Probenvorbereitung erarbeitet, die die schonende Isolierung und Anreicherung der Quecksilberspezies aus Sedimenten ermöglicht. Die Arbeit hat dazu geführt, daß nunmehr das in Abbildung 60 dargestellte Analysenverfahren zur Verfügung steht.

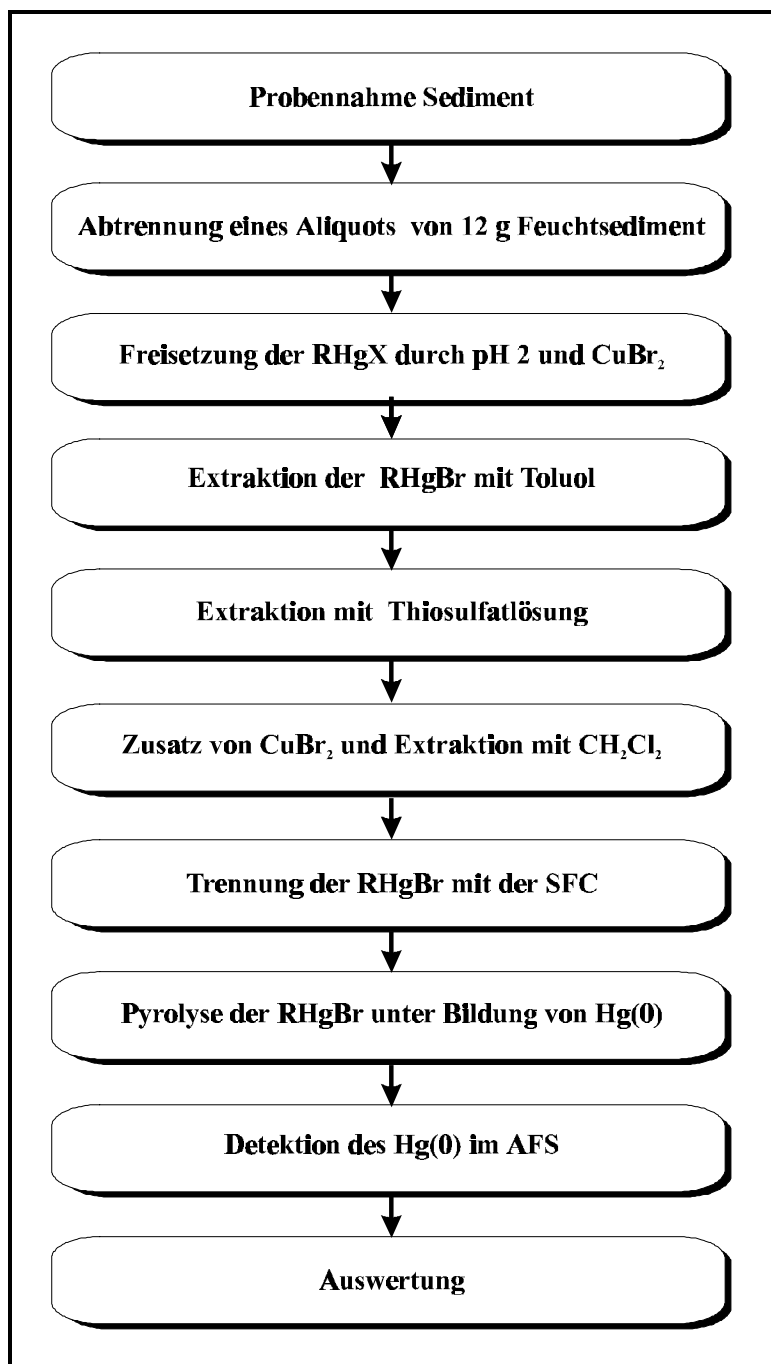


Abbildung 60: Aufbau des entwickelten Analysenverfahrens zur Bestimmung von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen in Sedimenten

4.1. Einsatzbreite von SFC und AFS im Rahmen der gestellten Aufgabe

Für die Trennung der quecksilberorganischen Verbindungen sollte die SFC und für ihre on-line Detektion die AFS eingesetzt werden. Sowohl die Einzelkomponenten als auch das entwickelte SFC-AFS-System als Ganzes standen dabei in Konkurrenz zu anderen Methoden.

4.1.1. Auswahl der chromatographischen Trennmethode

Die Quecksilber-Kohlenstoff-Bindung hat weitgehend kovalenten Charakter. Ebenso bilden sich mit den meisten anderen Bindungspartnern wie Schwefel und den Halogeniden (außer Fluorid) weitgehend unpolare Bindungen, was sich z.B. in deren schlechten Wasserlöslichkeit äußert. Dies hat zur Folge, daß sowohl Di- als auch Monoorganoquecksilber(II)verbindungen eine ausreichende Löslichkeit in überkritischem Kohlendioxid aufweisen, um mit der SFC aufgetrennt zu werden. Anorganische Quecksilberspezies werden demgegenüber aufgrund zu geringer Löslichkeit in überkritischem Kohlendioxid ohne geeignete Derivatisierung nicht miterfaßt. In der Literatur ist bisher lediglich die Chromatographie von Diethylquecksilber mit überkritischem Kohlendioxid beschrieben [330]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, daß die SFC auch für die Trennung anderer Quecksilberdiorganyle und ebenso für die Monoorganoquecksilber(II)verbindungen erfolgreich eingesetzt werden kann.

Die SFC konkurriert mit anderen Trenntechniken. Vor allem die GC und die HPLC, die in literaturbeschriebenen Verfahren zur Quecksilberspeziesanalytik fast ausschließlich eingesetzt werden, sind vergleichend zu berücksichtigen.

Die GC zeichnet sich im Vergleich zur SFC durch eine bessere Trennleistung aus. Sie hat aber den Nachteil, daß für die Chromatographie höhere Temperaturen notwendig sind, die bei den thermolabilen Organoquecksilberspezies zu Problemen führen können. Dies gilt vor allem, wenn neben den vergleichsweise stabilen Alkylquecksilber(II)verbindungen auch labile Spezies wie die Alkoxyethylquecksilber(II)verbindungen aufzutrennen sind. Da sie in dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Analysenverfahren mitzubestimmen waren, bot die SFC gegenüber der GC entscheidende Vorteile.

Bei der HPLC treten keine Probleme mit der Thermolabilität der quecksilberorganischen Verbindungen auf. Die Trennleistung und damit die erreichten Nachweisgrenzen sind aber deutlich schlechter. Zudem ist die Kopplung der HPLC mit elementspezifischen Detektoren, die für die Quecksilberspeziesanalytik besonders wichtig sind, wesentlich aufwendiger und störanfälliger als bei GC und SFC.

Die SFC vereinigt somit für die Trennung quecksilberorganischer Verbindungen die Vorteile der GC und HPLC, insbesondere bei Verwendung von Kapillar-Trennsäulen, die im Vergleich zu gepackten Trennsäulen eine wesentlich höhere Trennleistung aufweisen.

Ein Nachteil der Kapillar-SFC beim Einsatz in der Spurenanalytik ist die geringe Probenaufgabemenge, die aus den im Vergleich zur Kapillar-GC-Säulen (350 µm ID) geringeren Säulenin-

nendurchmessern von 50 bzw. 100 μm resultiert. So treten ohne geeignete Maßnahmen bereits bei Probenmengen ab 0,1 μl Überladungseffekte in Form von Peakverbreiterung und Peaksplitting auf. Bei der Kapillar-GC ist hingegen die Aufgabe von 1-2 μl -Mengen problemlos möglich und bei der Verwendung gepackter Säulen in der GC und ebenso der HPLC werden in der Regel 20 μl injiziert. Auch in der SFC können gepackte Säulen eingesetzt und entsprechend größere Mengen injiziert werden. Im vorliegenden Fall würde ihr Einsatz aber aufgrund der wesentlich höheren Flußraten zu einem drastischen Anstieg des Kohlendioxid-Anteils in der Meßzelle des AFS-Detektors und somit zu einer deutlichen Verstärkung der Signaldepression im Detektor führen. Der Beitrag der größeren Probenmenge zur Verbesserung des Nachweisvermögens würde mehr als aufgehoben (vgl. auch Kapitel 4.5).

Da das injizierte Volumen aber entscheidend für das zu erreichende Nachweisvermögen des Systems ist, wurden große Anstrengungen unternommen, ein möglichst großes Aliquot in die Kapillar-SFC injizieren zu können. Durch die Kombination von verschiedenen Maßnahmen wie der Wahl eines günstigen Lösungsmittels, Verwendung einer Trennsäule hoher Kapazität und Einbau eines Retentiongaps konnte die ohne chromatographische Probleme injizierbare Probenmenge auf 1 μl gesteigert werden. Damit liegt sie in der gleichen Größenordnung wie die üblicherweise eingesetzten Volumina in der Kapillar-GC. Insgesamt wurden so für die quecksilberorganischen Verbindungen mit 4 - 55 pg Quecksilber absolut Nachweisvermögen erreicht, die eine sichere Bestimmung in den für Umweltproben charakteristisch niedrigen Konzentrationen ermöglicht.

4.1.2. Apparative Voraussetzung zum Einsatz binärer mobiler Phasen in der Kapillar-SFC

Der Einsatz binärer Fluide stellt eine wertvolle Ergänzung zu den hauptsächlich in der SFC zur Steuerung der Chromatographie eingesetzten Variablen Temperatur und Druck dar. Zum einen läßt sich durch sie die Löslichkeit der Analyten in der mobilen Phase variieren, zum anderen kann durch den Modifiereinsatz die Wechselwirkung der Analyten mit aktiven Stellen der Trennsäule, die eine Verschlechterung des chromatographischen Ergebnisses zur Folge haben, verringert werden.

Während aufgrund der relativ hohen Flußraten bei gepackten Säulen die Zudosierung des Modifiers analog zu den aus der HPLC bekannten Systemen erfolgen kann und relativ problemlos ist, gestaltet sich die on-line Herstellung binärer Fluide für die Kapillar-SFC wesentlich schwie-

riger. Von einigen Autoren werden dafür kommerziell erhältliche Kohlendioxid/Modifer-Gemische aus Stahlflaschen verwendet. Aufgrund der leichten Entmischung erhält man dabei aber schlecht reproduzierbare Ergebnisse. Die Herstellung des binären Fluids sollte daher besser in der chromatographischen Apparatur erfolgen. Dafür werden aber keine kommerziellen Systeme angeboten, so daß eine Eigenentwicklung notwendig war.

Förderung von Modifier und Kohlendioxid aus zwei getrennten Spritzkolbenpumpen

Zunächst wurde versucht, ein gradientenfähiges System zu entwickeln. Dies ist nur möglich, indem der Modifier und das Kohlendioxid aus verschiedenen Vorratsbehältern gefördert werden. Es wurden daher je eine Spritzkolbenpumpe mit Kohlendioxid und Modifier befüllt und der Modifier flußkontrolliert in den Kohlendioxidstrom eingespeist. Ohne ein größeres Totvolumen konnte mit diesem System aber keine homogene Mischung, die für den Einsatz in der Chromatographie Voraussetzung ist, erreicht werden. Als Ursache kommt neben einer mangelnden Durchmischung der Komponenten eine Pulsation der eingesetzten Pumpen bei den niedrigen Flußraten der Kapillar-SFC in Betracht. Neben dem schwierigen Handling der geringen Flußraten ist bei diesem System problematisch, daß bei einem positiven Druckgradienten der Modifieranteil sinkt: Die Förderleistung der druckkontrolliert arbeitenden Kohlendioxid-Pumpe steigt bei erhöhtem Druck, während die flußkontrollierte Modifier-Pumpe aufgrund der Kompressibilität des flüssigen Modifiers, die bei den geringen Flußraten in der Kapillar-SFC nicht mehr zu vernachlässigen ist, sowie erhöhter Leckagen weniger fördert. Dieses Problem ist aufgrund der sehr geringen Flußraten schwer in den Griff zu bekommen.

Die beste Möglichkeit ist wohl die von *K. Anton et al* vorgeschlagene Variante [338], bei der man sowohl das Kohlendioxid als auch den Modifier flußkontrolliert fördert und den Druck getrennt davon an einem Split regelt. Um die Problematik bei der Handhabung der geringen Flußraten zu umgehen, werden in diesem System zudem mehr als 99% über den Split abgeführt, d.h. der größte Teil des gebildeten binären Fluids wird verworfen. Zudem ist das System apparativ sehr aufwendig. Eine derartige Variante wurde daher im Rahmen dieser Arbeit nicht realisiert. Die Anordnung ist aber derzeit das einzige System, das eine uneingeschränkte die Möglichkeit zum Fahren von Modifiergradienten bietet.

Mischung von Modifier und Kohlendioxid in einer Spritzkolbenpumpe

Nicht gradientenfähige Systeme zur Herstellung binärer Fluide für die Verwendung in der Kapillar-SFC verwenden entweder Sättiger [341, 342, 343] oder es wird Kohlendioxid in eine

Spritzkolbenpumpe überführt, in der zuvor der Modifier vorgelegt wurde [344]. Sättiger haben den Nachteil, daß sie nur eine geringe Kapazität haben und häufig schon nach der Aufnahme eines Chromatogramms deutlich andere Modifiiergehalte liefern. Sie ermöglichen aber ein leichtes Umschalten zwischen modifiziertem und reinem Kohlendioxid durch Umgehung des Sättigers. Dies ist bei der Mischung in einer Pumpe nicht möglich.

Alternativ dazu wurde ein System realisiert, in dem mit Hilfe zweier Spritzkolbenpumpen einfach und gut reproduzierbar homogene Kohlendioxid/Modifier-Gemische hergestellt werden. Der Modifier wird in einer thermostatisierten Spritzkolbenpumpe vorgelegt und mit einer zweiten Pumpe Kohlendioxid zugesetzt, wobei sich die zudosierte Kohlendioxidmenge aus Volumen, Druck und Temperatur berechnen läßt. Bei dieser Vorgehensweise kann auf aufwendige Wägeprozeduren, wie sie von einigen Autoren vorgeschlagen werden [371, 372], verzichtet werden.

Wie bei den in Gasflaschen kommerziell erhältlichen Kohlendioxid/Modifier-Gemischen ist auch in der Spritzkolbenpumpe mit einer Entmischung der Komponenten zu rechnen. Die Spritzkolbenpumpe wird daher auf eine Temperatur oberhalb der kritischen Temperatur des binären Fluids thermostatisiert und ein Druck oberhalb des kritischen Drucks eingeregelt. Dadurch ist gewährleistet, daß keine Entmischung auftritt.

Das neuentwickelte System zeichnet sich gegenüber den zuvor erwähnten Verfahren durch mehrere Vorteile aus:

- Ein Umschalten zwischen reinem Kohlendioxid und Kohlendioxid/Modifier-Gemischen für die Chromatographie ist schnell und einfach möglich. Bei der Variante mit nur einer Pumpe ist ein aufwendiges Spülen der Pumpe notwendig, um den Modifier wieder vollständig aus der Pumpe zu entfernen.
- Die Mischungen lassen sich reproduzierbarer herstellen, da immer die gleichen Bedingungen gewählt werden können. Wird das Kohlendioxid aus einer Gasflasche zudosiert, so ist der mit der Zeit abnehmende Flaschendruck zu berücksichtigen.
- Dadurch, daß das binäre Gemisch bereits in der Spritzkolbenpumpe in den überkritischen Zustand überführt wird, treten keine Entmischungen auf, die zu schlecht reproduzierbaren Chromatographieergebnissen führen würden.

Ein Nachteil besteht in der Notwendigkeit einer zweiten Spritzkolbenpumpe. Außerdem ist das System im eigentlichen Sinne nicht gradientenfähig. Durch einen Druckgradienten wird aber aufgrund der Kompressibilität des Kohlendioxids automatisch der Modifierteil pro Volumeneinheit erhöht. Dies gilt ebenso für alle anderen Varianten zur Herstellung binärer Fluide.

4.1.3. Auswahl der Bestimmungsmethode

Zur Quecksilber-Bestimmung in Anschluß an eine chromatographische Trennung mittels GC oder HPLC werden in der Literatur eine große Zahl unterschiedlicher Detektoren beschrieben. (vgl. Kapitel 2.5.3.2). Für die Detektion der von der SFC-Trennsäule eluierenden Quecksilberverbindungen sind ebenfalls zahlreiche Möglichkeiten denkbar. Literaturbeschrieben ist bisher aber lediglich ein SFC-ICP/MS-System, wobei sich die Untersuchung auf Standardlösungen von Diethylquecksilber beschränkte [330].

Insbesondere bei der Untersuchung komplexer Matrices, wie z.B. den in dieser Arbeit untersuchten Sedimenten, ist eine elementspezifische Detektion von großem Vorteil. Bei der unspezifischen Detektion besteht die Gefahr eines falsch-positiven Nachweises und die Auswertung der erhaltenen Chromatogramme ist durch Signale von Matrixkomponenten z.T. erheblich erschwert, so daß derartige Systeme für die vorliegende Aufgabenstellung wenig geeignet sind.

Massenspektroskopische Detektoren liefern strukturelle Informationen. Diese sind insbesondere dann wertvoll, wenn es sich bei der eluierenden Spezies um eine unbekannte Verbindung handelt und keine Referenzverbindungen für den Vergleich der Retentionszeiten zur Verfügung stehen. Die aufwendigen SFC-MS-Systeme sind aber nachweisschwach und für die Spurenanalytik nicht geeignet.

Die nachweisstarke ICP-MS ermöglicht eine Multielementdetektion, so daß in Kombination mit einer chromatographischen Trenntechnik eine Multielementspeziesanalytik realisiert werden kann. In diesem Fall sind allerdings an die Probenvorbereitungsschritte wesentlich höhere Anforderungen zu stellen als bei der Untersuchung der Spezies eines Elements. Die ICP-MS, mit der die Isotopenverhältnisse der Elemente einfach zu bestimmen sind, ist vor allem für Tracerstudien interessant. Ein gekoppeltes SFC-ICP/MS-System ist aber sowohl in der Anschaffung als auch im Betrieb sehr kostspielig und daher nur für spezielle Fragestellungen wie die Methylquecksilber(II)bildung während der Probenaufarbeitung gerechtfertigt.

Für die elementspezifische Detektion kommen insbesondere die atomspektroskopischen Detektoren AAS, AES und AFS in Frage. Unter ihnen ist die AFS mit einer Nachweisgrenze $< 0,1$ pg Hg absolut die nachweisstärkste Methode. Falsch-positive Nachweise können beim AFS-Detektor nur durch Streuerscheinungen, z.B. durch in die Meßzelle eingetragene Partikel oder Tröpfchen, hervorgerufen werden und treten bei der Kopplung mit der SFC nicht auf. Die AFS zeichnet sich aufgrund ihrer einfachen Bauweise zudem durch ein sehr robustes Verhalten aus und ist praktisch wartungsfrei. Ihre Ausfallzeiten sind entsprechend gering. Zudem ist der Preis mit ca. 15.000 DM im Vergleich zu anderen elementspezifischen Detektoren ausgespro-

chen niedrig. Auch der Betrieb des Detektors, für den lediglich ein Argonstrom von ca. 50 ml/min benötigt wird, ist vergleichsweise preisgünstig.

Aufgrund dieser sehr guten Eigenschaften wurde ein AFS zur Detektion der von der SFC-Trennsäule eluierenden quecksilberorganischen Verbindungen verwendet.

4.1.4. Vergleich des entwickelten SFC-AFS-Systems mit anderen Analysemethoden

Für die Analytik quecksilberorganischer Verbindungen wurden in der Vergangenheit verschiedene Analyseverfahren entwickelt, die hauptsächlich die GC und HPLC als Trennmethode und diverse, z.T. elementspezifische Detektoren als Bestimmungsmethode verwenden.

In Tabelle 22 sind die damit erreichbaren Nachweisvermögen im Vergleich zu dem hier entwickelten SFC-AFS-System zusammengestellt. Da sich die meisten Autoren auf die Untersuchung des besonders umweltrelevanten Methylquecksilber(II) beschränken, sind nur die Werte dieser Verbindung tabelliert. Des Weiteren sind die auf die Trennsäule aufgegebenen Probenolumina angegeben, da diese für die relativen Nachweisvermögen von Bedeutung sind.

Tabelle 22: Nachweisvermögen und Injektionsvolumina für Methylquecksilber(II) in verschiedenen gekoppelten chromatographischen Systemen

gekoppeltes System	Nachweisvermögen [pg Hg absolut]	injiziertes Volumen [µl]	Quelle
Kapillar-GC-ECD	4	2	[282]
Gepackt-GC-AFS	0,6	Purge and Trap	[232]
Kapillar-GC-AAS	1	nicht angegeben	[291]
Gepackt-GC-MIP/AES	1	2,4	[229]
Kapillar-GC-ICP/MS	1	Purge and Trap	[287]
HPLC-UV	500	25	[34]
HPLC-AFS	20	25	[34]
HPLC-AAS	80	20	[313]
HPLC-MIP/AES	7,4	200	[317]
HPLC-ICP/MS	15	20	[321]
Kapillar-SFC-AFS	7	1	diese Arbeit

Vergleich des absoluten Nachweisvermögens

Ein Vergleich der absoluten Nachweisvermögen zeigt, daß das entwickelte SFC-AFS-System zwischen den nachweisstärkeren Methoden auf GC-Basis und den nachweisschwachen HPLC-Methoden anzusiedeln ist. Die Ursache hierfür liegt in der unterschiedlichen Trennleistung der verschiedenen chromatographischen Techniken, die bei der GC am höchsten und bei der HPLC am niedrigsten ist. Bei der Einordnung der SFC-AFS muß auch berücksichtigt werden, daß sich der angegebene Wert auf die Verwendung von Kohlendioxid als mobiler Phase bezieht. Die Verwendung von Xenon als überkritisches Fluid läßt eine Verbesserung ca. um den Faktor 3 erwarten (vgl Kapitel 4.5). Es werden dann fast die Werte der GC-Methoden erreicht.

Zu berücksichtigen ist auch, daß sich die angegebenen Werte auf die Injektion von Standardlösungen beziehen. Während bei den elementspezifischen Detektoren diese Nachweisvermögen auch bei der Bestimmung realer Proben erreicht werden, sind sie bei den unspezifischen Detektoren unrealistisch niedrig. Bei ihnen ist zu beachten, daß die Auswertung durch zahlreiche andere, von Matrixkomponenten stammende Signale gestört ist und dadurch insbesondere die Erkennung und Auswertung sehr kleiner Signale erschwert wird. Aus diesem Grund ist eine elementspezifische Detektion bei realen Proben wesentlich unproblematischer und daher stets vorzuziehen. Die Vorteile der unspezifischen Detektoren liegen in ihrer guten Verfügbarkeit in analytischen Laboratorien und in der einfachen Kopplung mit dem jeweiligen chromatographischen Trennsystem.

Vergleich des relativen Nachweisvermögens

Die guten absoluten Nachweisvermögen des SFC-AFS-Systems werden durch das mit 1 µl geringe injizierte Probenvolumen relativiert, das zu vergleichsweise hohen relativen Nachweisvermögen führt. Ohne die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Anstrengungen zur Maximierung der in die Kapillar-SFC injizierbaren Probenmenge fiel das Urteil noch deutlicher aus. Die geringe Probenaufgabemenge bei der Kapillar-SFC ist ein wesentlicher Nachteil dieser Chromatographie und steht häufig ihrer Anwendung in der Spurenanalytik im Wege. Nur in Kombination mit extrem nachweisstarken Detektoren wie dem AFS werden ausreichende Nachweisvermögen erzielt. Wie *J.M. Carey et al* gezeigt haben, ist auch die ICP-MS mit einem Nachweisvermögen von 3 pg für Diethylquecksilber bei einem Probenvolumen von 0,05 µl als Detektor für die SFC geeignet [330].

Bei den HPLC-Methoden werden die schlechteren absoluten Nachweisvermögen durch die höheren Probenvolumina kompensiert. Dadurch werden z.T. bessere relative Nachweisvermögen als mit dem SFC-AFS-System erzielt.

Die GC zeigt vor allem in Verbindung mit der "Purge and Trap"-Technik sehr gute relative Nachweisvermögen. So können problemlos anorganische Quecksilbersalze und die Alkylquecksilber(II)spezies nach einer Alkylierungsreaktion aus einer 200 ml Probe durch Austreiben der gebildeten Diorganyle und anschließende Adsorption auf einer geeigneten Phase, von der sie bei der Probenaufgabe thermodesorbiert werden, bestimmt werden [232]. Diese Technik ist aber auf die in dieser Arbeit mitzuuntersuchenden Alkoxyethylquecksilber(II)- und Arylquecksilber(II)verbindungen nicht anwendbar. Des weiteren ist die Anwendung der vergleichsweise aufwendigen "Purge and Trap"-Technik nur gerechtfertigt, wenn die dadurch erreichten, sehr niedrigen relativen Nachweisvermögen auch wirklich benötigt werden. Dies ist z.B. bei der Quecksilberspeziesanalytik in Wasser der Fall.

Das SFC-AFS-System wurde mit dem Ziel entwickelt, quecksilberorganische Verbindungen unter Berücksichtigung der ggf. durch anthropogene Emissionen vorhandenen Alkoxyethyl- und Arylquecksilber(II)verbindungen in Sedimenten zu bestimmen. Dafür sind die Nachweisvermögen des Systems völlig ausreichend und stellen daher kein Problem dar. Insofern wurde das Aufgabenziel erreicht.

4.2. Isolierung und Anreicherung von Monoorganoquecksilber(II)-verbindungen aus Sedimenten

Für die Isolierung der quecksilberorganischen Verbindungen aus den Sedimenten sind im Rahmen der Probenvorbereitung verschiedene Ansätze möglich, die z.T. in anderen Analyseverfahren bereits eingesetzt wurden.

Wasserdampfdestillation

In vielen Analyseverfahren wird das Sediment mit Wasser und Kaliumchlorid versetzt und das zu bestimmende Methylquecksilber(II) als Chlorid durch eine Wasserdampfdestillation abgetrennt. Aufgrund der dabei angewendeten hohen Temperaturen von 100°C war für die im Rahmen dieser Arbeit mitzubestimmenden labileren Quecksilberspezies zu erwarten, daß sie sich unter diesen Bedingungen zersetzen. Zudem haben neuere Arbeiten gezeigt, daß während

der Wasserdampfdestillation Methylquecksilber(II) gebildet wird und damit ein Teil der bestimmten Gehalte nicht der Originalprobe entstammt [240, 241].

Extraktion mit überkritischen Fluiden

Eine andere Möglichkeit besteht im Einsatz überkritischer Fluide zur Extraktion der quecksilberorganischen Verbindungen. Die bisherigen Arbeiten dazu haben aber gezeigt, daß der Einsatz der SFE hinsichtlich der Optimierung der Extraktion sehr aufwendig ist und im Vergleich zu anderen Abtrennverfahren stärker mit Matrixkomponenten belastete Extrakte liefert (vgl. Kapitel 2.5.3.1.2). Zudem ist mit der SFE ein hoher apparativer Aufwand verbunden, der durch die erzielten Extraktionsergebnisse nicht gerechtfertigt ist. Unter bestimmten Bedingungen wird außerdem in der SFE analog zur Wasserdampfdestillation die Bildung von Methylquecksilber(II) während der Extraktion beobachtet [275].

Accelerated Solvent Extraction

Eine interessante Möglichkeit stellt die bisher in der Quecksilberspeziesanalytik noch nicht eingesetzte beschleunigte Lösungsmittelextraktion (Accelerated Solvent Extraction – ASE) dar, bei der das Sediment mit konventionellen Lösungsmitteln unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur behandelt wird. Aufgrund der verwendeten hohen Temperaturen ist dabei allerdings mit einem Zerfall der thermolabilen Spezies zu rechnen. Außerdem ist es möglich, daß ebenso wie bei der Wasserdampfdestillation und der SFE während der Extraktion eine Bildung von Methylquecksilber(II) erfolgt. Um dies untersuchen zu können, sind Traceruntersuchungen notwendig, für die ein gekoppeltes chromatographisches System mit einem ICP/MS-Detektor oder der Einsatz von Radioisotopen erforderlich ist. Da beides nicht zur Verfügung stand, wurden keine Untersuchungen zur Eignung der ASE für die Isolierung quecksilberorganischer Verbindungen von Sedimenten durchgeführt.

Naßchemische Extraktionen

Eine weitere Option ist die Verwendung naßchemischer Extraktionen, die in der Literatur häufig beschrieben werden. Zur Ablösung des Methylquecksilber(II) von der Matrix werden vor allem starke Säuren eingesetzt. Unter diesen Bedingungen werden allerdings andere Spezies als die Alkylquecksilber(II)verbindungen zersetzt und können nicht mitbestimmt werden. Da ihre Bestimmung aber zur Aufgabenstellung gehörte, kam der Einsatz starker Säuren nicht in Frage.

Wie *H. Hintelmann* gezeigt hat, gelingt die Abtrennung der Quecksilberspezies aus Sedimenten auch durch die Verwendung eines Komplexbildners bei pH 2, z.B. in Kombination mit Dithizon [34]. Hierdurch werden auch die labileren Spezies zersetzungsfrei isoliert.

In Anlehnung an diese Arbeiten wurden die Sedimente mit einem Puffer pH 2 extrahiert. Als Komplexbildner kam allerdings nicht das Dithizon, sondern Kupfer(II)bromid als Halogenidüberträger zum Einsatz, da die Freisetzung der quecksilberorganischen Verbindungen aus den Dithizonkomplexen vergleichsweise aufwendig ist. Die Verwendung von Kupfer(II)bromid hat neben der Bildung der lipophilen Bromide, die sehr gut in ein organisches Lösungsmittel extrahiert werden können, den Vorteil, daß das thiophile Cu^{2+} -Ion mit den quecksilberorganischen Verbindungen in Konkurrenz um die Bindungsstellen im Sediment tritt und dadurch die Ablösung der Analyte von der Matrix unterstützt. Durch diese Vorgehensweise lassen sich die Monoorganoquecksilber(II)verbindungen sehr gut aus den Sedimenten abtrennen.

Die in der weiteren Aufarbeitung eingesetzte Extraktion der Monoorganoquecksilber(II)-verbindungen mit einer wäßrigen Thiosulfatlösung ist unproblematisch und kann ohne Schwierigkeiten bei gleichzeitiger Anreicherung um den Faktor 10 erfolgen. Es ist allerdings notwendig, die organische Phase zuvor mit Wasser zu waschen, um eventuell noch vorhandene Reste an Kupfer(II)bromid aus dem ersten Extraktionsschritt abzutrennen, da diese eine erfolgreiche Extraktion verhindern. Abschließend werden die Monoorganoquecksilber(II)verbindungen durch den Zusatz von Kupfer(II)bromid wieder aus den Komplexen verdrängt und mit Methylchlorid extrahiert. Auch dieser Extraktionsschritt ist mit einer Anreicherung um den Faktor 10 verbunden.

Insgesamt wird durch die entwickelte Extraktionssequenz eine effektive und schonende Abtrennung der Monoorganoquecksilber(II)verbindungen unter Anreicherung um den Faktor 100 erreicht. Die Wiederfindungsraten der verschiedenen untersuchten Verbindungen liegen stabil bei 70 bis 90%, so daß von daher keine nennenswerte Beeinträchtigung der Nachweisgrenze des Gesamtverfahrens ausgeht. Die Extraktionssequenz ist einfach durchzuführen. Bei den durchgeführten Untersuchungen traten keine Probleme bei der Phasentrennung auf.

Hervorzuheben ist, daß auch die labilen Quecksilberspezies zersetzungsfrei isoliert und somit mitbestimmt werden können. Dies gelingt mit den bisherigen literaturbeschriebenen Verfahren mit Ausnahme des von *H. Hintelmann* in unserem Arbeitskreis entwickelten Verfahrens [34] nicht.

Traceruntersuchungen

Die Wiederfindungsraten der untersuchten Verbindungen in den verschiedenen Teilschritten der Extraktionssequenz wurden mit dem SFC-AFS-System bestimmt. Dazu war es notwendig, die Proben jeweils soweit aufzuarbeiten, daß sie in die SFC injiziert werden konnten (Aufkonzentrierte Lösung in Methylenchlorid). Diese Vorgehensweise ist äußerst zeitaufwendig und umständlich.

Wesentlich einfacher und eleganter wäre der Einsatz von Radiotracern gewesen. Mit ihnen kann die Bestimmung für die einzelnen Teilschritte durch direkte γ -spektroskopische Messung der verschiedenen Phasen ohne weitere Aufarbeitung erfolgen. Die Ermittlung der Ursachen von Verlusten während der Probenaufarbeitung ist dadurch wesentlich leichter. Zudem sind die im Sediment verbliebenen Anteile direkt meßbar. Derartige Untersuchungen konnten aber nicht durchgeführt werden, da die dafür vorgesehenen Isotopenlaboratorien aus sicherheitstechnischen Gründen während der gesamten Promotionszeit nicht zur Verfügung standen.

Es ist bekannt, daß es während der Probenaufarbeitung zur Bildung von Methylquecksilber(II) kommen kann. Dies wurde bei der Extraktion mit überkritischen Fluiden [275] und der Wasserdampfdestillation [240, 241] nachgewiesen. Es wäre daher wünschenswert gewesen, die neuentwickelte Extraktionssequenz diesbezüglich zu untersuchen und dadurch eine größere Sicherheit für die Richtigkeit der ermittelten Gehalte zu erhalten. Für derartige Studien können Radioisotope oder stabile Nuklide zur Markierung eingesetzt werden. Durch Änderung des Isotopenverhältnisses für Methylquecksilber durch die Probenaufarbeitung, die mit massenspektroskopischen Detektoren nachgewiesen werden kann, läßt sich die Bildung von Methylquecksilber(II) nachweisen. Vor allem der Einsatz der nachweisstarken ICP-MS in Kombination mit chromatographischen Trenntechniken ist interessant. Ein solches System ist aber sowohl in Anschaffung als auch in Betrieb sehr kostspielig und stand im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung. Zudem ist nach Untersuchungen von H. Hintelmann bei naßchemischen Extraktionen bei Raumtemperatur eine Bildung von Methylquecksilber(II) durch die Probenaufarbeitung nicht zu erwarten [241].

4.3. Chromatographie quecksilberorganischer Verbindungen mit überkritischen Fluiden

Bisher hat die Trennung quecksilberorganischer Verbindungen mit überkritischen Fluiden kaum Beachtung gefunden. Lediglich die Chromatographie von Diethylquecksilber ist in der Literatur beschrieben [330]. Es wurden daher umfangreiche Untersuchungen zur Trennung von Organoquecksilberverbindungen mittels SFC durchgeführt.

4.3.1. Quecksilberdiorganyle

Die Quecksilberdiorganyle lassen sich mit der SFC völlig problemlos voneinander trennen und liefern sehr scharfe Signale. Für die leichtflüchtigen Verbindungen wie Dimethyl-, Diethyl- oder Methylethylquecksilber ist der Einsatz eines Retentiongaps und die Probenaufgabe bei niedrigen Drücken erforderlich, da ansonsten durch Lösungsmittelleffekte Signalverbreiterungen auftreten.

Während für die verschiedenen untersuchten Dialkylquecksilberverbindungen jeweils nur ein Signal auftritt, werden bei Diphenylquecksilber zwei Signale beobachtet. Die früher eluierende Komponente konnte durch Vergleich der Retentionszeiten als Phenylquecksilber(II) identifiziert werden. Das Auftreten des zweiten Signals ist auf einen teilweisen Zerfall des Diphenylquecksilbers zurückzuführen, der prinzipiell entweder bereits in der Meßlösung oder aber im chromatographischen System erfolgen kann. Verschiedene Beobachtungen sprechen für einen Zerfall in der Meßlösung: So wird bei mehrfacher Injektion der gleichen Meßlösung an verschiedenen Tagen das Signal des Phenylquecksilber(II) langsam größer, was für einen allmählich fortschreitenden Zerfall des Diphenylquecksilbers in der Meßlösung spricht. Das Signal des durch den Zerfall gebildeten Phenylquecksilber(II) weist zudem eine normale Form auf, was bei einem Zerfall im chromatographischen System nicht zu erwarten wäre. Außerdem wird der Zerfall insbesondere bei Multistandards, die Monoorganoquecksilber(II) und anorganische Quecksilbersalze enthalten, beobachtet. Aus der Literatur ist bekannt, daß Diphenylquecksilber sich mit anorganischen Quecksilbersalzen bereits bei Raumtemperatur zu Phenylquecksilber(II) umsetzt [359, 360]. Diese Reaktion läuft in den Multistandards offensichtlich langsam ab.

Für eine quantitative Bestimmung von Diphenylquecksilber ist ein langsam fortschreitender Zerfall in der Meßlösung nicht akzeptabel, so daß eine Stabilisierung des Diphenylquecksilbers durch geeignete Maßnahmen erforderlich wäre. Da das Diphenylquecksilber aber keinerlei

Umweltrelevanz besitzt und das entwickelte Verfahren für die Bestimmung quecksilberorganischer Verbindungen in Umweltproben eingesetzt werden soll, wurde auf eine quantitative Bestimmung dieser Verbindung verzichtet.

4.3.2. Monoorganoquecksilber(II)verbindungen

Während die Diorganoquecksilberverbindungen koordinativ abgesättigt sind, liegt in den Monoorganyle eine freie Valenz vor, die durch einen anderen Bindungspartner besetzt wird. Die Art dieses Bindungspartners ist variabel und beeinflusst maßgeblich das chromatographische Verhalten der Monoorganoquecksilber(II)verbindungen in der SFC. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das chromatographische Verhalten verschiedener Derivate der Monoorganoquecksilber(II)spezies untersucht. Dabei wurde zum einen darauf geachtet, unpolare und damit in überkritischen Kohlendioxid gut lösliche Verbindungen zu bilden, zum anderen wurde eine einfache und gut in eine Probenvorbereitung zu integrierende Bildung von Derivaten angestrebt.

Monoorganoquecksilber(II)halogenide

Die studierte Bildung der Monoorganoquecksilber(II)halogenide erfüllt beide Kriterien: Die Synthese gelingt durch einfaches Zusammengeben entsprechender Komponenten. Ihre Bildung wird in zahlreichen in der Literatur beschriebenen Probenvorbereitungen für die Bestimmung quecksilberorganischer Verbindungen angewendet (vgl. Kapitel 2.5.3.1), die Lipophilie nimmt vom Chlorid zum Iodid zu [243]. Wird die GC als Trennprinzip eingesetzt, so werden die Monoorganoquecksilber(II)verbindungen häufig als Halogenide chromatographiert, insbesondere wenn der ECD als Detektor verwendet wird. Dabei treten oft Probleme bei der Chromatographie auf, die auf eine Wechselwirkung der Analyten mit aktiven Stellen der Trennsäule zurückgeführt werden. Durch aufwendige Konditionierungen der Trennsäule unter Einsatz von Quecksilbersalzen lassen sich die Wechselwirkungen deutlich verringern, indem die aktiven Stellen abgesättigt und damit der Wechselwirkung mit den Analyten entzogen werden. Die Konditionierung muß allerdings häufig wiederholt werden und beeinträchtigt die Haltbarkeit der Trennsäule erheblich. Zudem ist ein derartiges Vorgehen aus spurenanalytischer Sicht fragwürdig und sehr zeitaufwendig.

Die entsprechenden Probleme treten bei der SFC nicht auf, wenn die Quecksilber(II)monorganyle ausschließlich als Halogenide aufgegeben werden. Man erhält gute Signale,

die nur ein leichtes Tailing aufweisen. Die verschiedenen untersuchten Spezies - Methyl-, Ethyl-, Methoxyethyl-, Ethoxyethyl-, Phenyl- und Tolylquecksilber(II) - lassen sich gut trennen und es wird auch bei den labileren Spezies keine Zersetzung beobachtet. Anorganische Quecksilbersalze werden nicht mit erfaßt, da ihre Löslichkeit in überkritischem Kohlendioxid zu gering ist. Dies kann ein Vorteil sein, da es eine Abtrennungsmöglichkeit für die stets im Überschuß vorhandenen anorganischen Quecksilbersalze darstellt.

Derivatisierung mit schwefelhaltigen Liganden

Eine andere Möglichkeit zur Bereitstellung für die SFC stellt die Umsetzung mit schwefelhaltigen Liganden dar, mit denen Quecksilber aufgrund seiner ausgeprägten Thiophilie stabile Bindungen eingeht. Hierzu wurden verschiedene Thiole und Dithiocarbamate eingesetzt. Die Herstellung der Derivate ist ähnlich einfach wie die der Halogenide durch Umsetzung der Monoorganoquecksilber(II)halogenide mit einem Überschuß Thiol bzw. Dithiocarbamat möglich. Diese Reaktionen lassen sich somit problemlos in eine Probenvorbereitung integrieren.

Im Falle der Thiole läßt sich die Umsetzung aber auch im chromatographischen System durchführen. Dazu wird analog zu der aus der HPLC bekannten Ionenpaarchromatographie dem Eluenten das Thiol zugesetzt. Eine derartige Übertragung des Prinzips der Ionenpaarchromatographie auf die SFC ist bisher noch nicht beschrieben worden und stellt einen interessanten Ansatz auch für die Chromatographie anderer Verbindungsklassen dar. Der einsetzbare Dichtebereich wird allerdings dadurch eingeschränkt, daß bei zu geringer Dichte die Löslichkeit des Thiols im überkritischen Kohlendioxid zu niedrig wird. Für die Dithiocarbamate ist der Ansatz der on-line Derivatisierung in der SFC aufgrund der zu geringen Löslichkeit der Dithiocarbamatsalze nicht anwendbar. Eine Möglichkeit stellt hier eventuell der Einsatz fluorierter Dithiocarbamate wie Lithiumbis(trifluoroethyl)dithiocarbamat dar, die eine höhere Löslichkeit in überkritischen Kohlendioxid aufweisen [270, 274].

Analog zu den Halogeniden lassen sich die schwefelhaltigen Derivate zunächst gut chromatographieren und die Trennung der verschiedenen untersuchten Spezies ist unkompliziert. Eine Mitbestimmung von anorganischen Quecksilbersalzen ist möglich, da die von ihnen gebildeten Derivate genügend unpolar sind. Die erhaltenen Signale werden aber bei wiederholten Chromatogrammen zusehends breiter und weisen verstärktes Tailing auf. Die Monoorganoquecksilber(II)halogenide zeigen bei der Injektion auf eine Trennsäule, die zuvor für die Trennung der schwefelhaltigen Derivate eingesetzt wurde, ebenfalls eine deutliche Verschlechterung der Chromatographie, während die Quecksilberdiorganyle nach wie vor gute Resultate liefern. Of-

fenbar finden analog zu der Situation bei der GC-Trennung von Monoorganoquecksilber(II)halogeniden Wechselwirkungen mit aktiven Stellen der Trennsäule statt. Es ist zu vermuten, daß die aktiven Stellen durch die Injektion der schwefelhaltigen Komponenten erzeugt werden. Es wurden daher Versuche unternommen, durch Konditionierung der Trennsäule mit Schwermetallsalzen analog zu den Erfahrungen aus der GC eine Regenerierung zu erreichen. Der stärkste Effekt wurde bei der Konditionierung mit dem auch in der GC üblichen Quecksilber(II)chlorid festgestellt. Die anderen untersuchten Schwermetallsalze zeigten keinen bzw. einen deutlich geringeren Effekt. Aber auch mit Quecksilber(II)chlorid verbessert sich die Chromatographie im Vergleich zur Wirkung in der GC nur geringfügig, wahrscheinlich weil das Quecksilber(II)chlorid aufgrund der Lösungseigenschaften des überkritischen Fluids in der SFC wesentlich schneller wieder von der Trennsäule freigesetzt wird als bei der GC. Da überhaupt ein Effekt beobachtet wurde, scheint es sich um eine ähnliche Problematik zu handeln wie bei der GC.

Der Ursprung der aktiven Stellen auf GC- und SFC-Säule dürfte zumindest partiell unterschiedlicher Natur sein: Bei der GC treten die Probleme bereits bei neuen Säulen auf, während sie in der SFC erst nach mehrfacher Injektion schwefelhaltiger Liganden beobachtet werden. Dies läßt sich dadurch erklären, daß bei der Produktion der GC-Säulen aktive Stellen verblieben sind, mit denen die Monoorganoquecksilber(II)verbindungen in Wechselwirkung treten können. Bei den SFC-Trennsäulen entstehen sie erst durch die Beladung mit schwefelhaltigen Verbindungen, so daß sich die Chromatographie mit der Zeit verschlechtert. Moderne GC-Kapillarsäulen mit hohen Schichtdicken ermöglichen die Trennung quecksilberorganischer Verbindungen ohne vorhergehende Konditionierung. Hier liegen offenbar ebenso wie bei den SFC-Säulen zunächst keine aktiven Stellen auf der Trennsäule vor. In der SFC wirkt sich eine Erhöhung der Schichtdicke der stationären Phase positiv auf die Haltbarkeit der Trennsäule aus.

Eine andere Variante zur Absättigung von aktiven Stellen auf der Trennsäule ist der Einsatz von Modifiern. In der SFC mit gepackten Säulen wird häufig Methanol zur Verbesserung der Chromatographie eingesetzt. Es wurde daher untersucht, ob sich dadurch die beschriebene Wechselwirkung der Monoorganoquecksilber(II)verbindungen mit den aktiven Stellen der Trennsäule eliminieren läßt. Tatsächlich wird durch den Zusatz von Methanol zur mobilen Phase eine gewisse Verbesserung der Chromatographie erreicht, was auf eine partielle Absättigung der aktiven Stellen hinweist. Beim Einsatz von Methanol als Modifier werden aber auch beträchtliche Mengen an Quecksilberverbindungen von der Trennsäule remobilisiert, die offenbar

vorher gebunden waren. Der Effekt des Modifiers reicht aber nicht aus, um die chromatographischen Resultate entscheidend zu verbessern.

Der Einsatz von schwefelhaltigen Liganden zur Verbesserung der Chromatographie durch Derivatisierung bleibt daher problematisch und ist unvorteilhafter als die Halogenidbildung.

Alkylierung

Eine dritte Möglichkeit besteht darin, die Monoorganoquecksilber(II)verbindungen in Diorganyle umzuwandeln und so zu chromatographieren. Die Alkylierungsmöglichkeiten wurden ebenfalls breit studiert, insbesondere die Derivatisierung mit Natriumtetraethylborat, da sie im wäßrigen Milieu durchgeführt werden kann und von daher besonders gut in eine Probenvorbereitung zu integrieren ist. Aber auch Umsetzungen mit Grignard- und lithiumorganischen Verbindungen wurden angewendet. Bei allen derartigen Reaktionen wurden aus den Alkylquecksilber(II)verbindungen sowie den anorganischen Quecksilbersalzen die entsprechenden Dialkyle gebildet. Sie liefern bei der Chromatographie schärfere Signale als die entsprechenden Halogenide. Die ebenfalls untersuchten Alkoxyethyl- und Arylquecksilber(II)verbindungen werden allerdings zu anorganischen Quecksilbersalzen zersetzt und diese anschließend dialkyliert. Die Ursache ist in der im Vergleich zu den Alkylspezies höheren Labilität dieser Verbindungen begründet. Da die Derivatisierung zu den Dialkylen auf die Alkylquecksilber(II)verbindungen und auf anorganische Quecksilbersalze beschränkt ist, wurde dieser Ansatz im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

Fazit

Insgesamt ist von den verschiedenen untersuchten Varianten für die SFC-Trennung der Monoorganoquecksilber(II)verbindungen die Bildung der Halogenide zu favorisieren. Zwar werden nicht so scharfe Signale wie bei der Derivatisierung zu den Diorganylen erhalten, dafür können aber ebenso wie bei den HPLC-Methoden auch labile Spezies wie die Alkoxyethyl- und Arylquecksilber(II)verbindungen problemlos mitbestimmt werden. Außerdem ist die Bildung der Halogenide sehr einfach in eine Probenvorbereitung zu integrieren.

4.4. Das Interface

Für die Kopplung einer Kapillar-SFC mit einem AFS-Detektor sind an das Interface zwei wesentliche Anforderungen zu stellen:

- Die Flußrate muß an den Detektor angepaßt werden.
- Aus den quecksilberorganischen Verbindungen muß das vom Detektor registrierbare elementare Quecksilber gebildet werden.

Um im Detektor gute Signale zu erhalten, sind Gasflußraten in der Größenordnung von 50 ml/min erforderlich. Da die Flußraten in der Kapillar-SFC mit wenigen $\mu\text{l}/\text{min}$ deutlich geringer sind, mußte im Interface die Flußrate erhöht werden. Dies wurde in allen entwickelten Interfacevarianten durch den Einsatz eines Make-Up-Gases, das den Restriktor umspült und dadurch die austretenden Komponenten in den Detektor transportiert, realisiert. Die Zuführung des Argons im Interface war unproblematisch und ermöglichte, daß die Quecksilberverbindungen das Interface ohne Signalverbreiterungen passieren und durch die AFS-Meßzelle mit geeigneter Flußrate transportiert werden. Als Make-Up-Gas wurde das in der CVAFS übliche Argon verwendet.

Zur Freisetzung von elementarem Quecksilber muß den quecksilberorganischen Verbindungen nach der Elution von der SFC-Trennsäule Energie zugeführt werden. Für die angestrebte online-Kopplung war zudem erforderlich, die quecksilberorganischen Verbindungen kontinuierlich zu zersetzen und direkt weiter in den Detektor zu überführen. Für die Energiezufuhr sind verschiedene Möglichkeiten denkbar. Neben der Wärmeübertragung, die z.B. in der GC-AFS-Kopplung erfolgreich eingesetzt wird [225], ist dabei insbesondere der Einsatz elektromagnetischer Strahlung in verschiedenen Wellenlängenbereichen (Mikrowellen, IR, UV, Röntgen) möglich. Auch eine chemische Reduktion zur Bildung des elementaren Quecksilbers, wie er in HPLC-Kopplungen mit elementspezifischen Detektoren häufig eingesetzt wird, ist denkbar. Der dazu notwendige Aufbau wäre aber vergleichsweise kompliziert und damit störanfällig, was einen wesentlichen Vorteil der SFC gegenüber der HPLC zunichte machen würde.

Beim Einsatz von Mikrowellen und IR-Strahlung ist zu erwarten, daß aufgrund ihrer relativ geringen Energie die Ausbeute an elementarem Quecksilber gering sein wird. Es wurde daher neben der besonders einfach umzusetzenden Thermolyse die Photolyse mit UV-Strahlung, die auch in HPLC-Kopplungen bereits erfolgreich eingesetzt wurde [313], entwickelt und die beiden Varianten zur Freisetzung des elementaren Quecksilbers miteinander verglichen.

4.4.1. Pyrolyse der quecksilberorganischen Verbindungen

Für die Pyrolyse wurde ein Röhrenofen eingesetzt, da dieser für den on-line Betrieb besonders geeignet ist. Zunächst wurde angestrebt, die Pyrolyse vor der Restriktion im überkritischen Zustand durchzuführen und dadurch eine längere Verweilzeit der quecksilberorganischen Verbindungen in der Heizzone zu ermöglichen. Die geringe mechanische Stabilität der durch den Ofen geführten SFC-Kapillare, deren Beschichtung sich bei den hohen Ofentemperaturen langsam zersetzt, konnte durch die Fixierung in einer HPLC-Kapillare wesentlich erhöht und dadurch ein Brechen der Kapillare verhindert werden. Zwar lassen sich mit dieser Interfacevariante gute Signale für die verschiedenen untersuchten Verbindungen registrieren, die Retentionen verschieben sich jedoch langsam zu längeren Zeiten. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß sich der Restriktor, der aus einer porösen Fritte besteht, langsam mit Pyrolyseprodukten zusetzt, was letztlich zu seiner völligen Verstopfung führt. Die Pyrolyse vor der Restriktion erwies sich daher als ungeeignete Interfacevariante.

Wird die Pyrolyse nach der Restriktion durchgeführt, werden Verstopfungen des Restriktors nicht beobachtet und die Retentionszeiten bleiben konstant. Dabei muß die Pyrolyse im Argonstrom erfolgen, um die aus dem Restriktor austretenden Komponenten mit ausreichender Geschwindigkeit transportieren zu können. Diese Interfacevariante lieferte konstant gute Ergebnisse und erwies sich für den Routinebetrieb als sehr gut geeignet. Sie zeichnet sich insbesondere durch ihren einfachen Aufbau und ihre geringe Störanfälligkeit aus. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen gab es keinerlei Probleme, die auf das Interface zurückzuführen waren.

Hier zeigt sich ein deutlicher Vorteil der SFC gegenüber der HPLC als Trenneinheit: Während die Kopplung der HPLC mit elementspezifischen Detektoren sehr aufwendig und aus mehreren Komponenten einschließlich eines Gas- Flüssig-Separators aufgebaut ist, ist die entsprechende Kopplung bei der SFC wesentlich unkomplizierter und dadurch weniger störanfällig. In der GC wurden ähnlich einfache Interfacevarianten realisiert. Bei ihnen besteht das Hauptproblem in der Überbrückung der Strecke zwischen dem GC-Säulenofen und der Pyrolyseeinheit, da in eventuell vorhandenen Kühlzonen Kondensationen der Analyte auftreten können. In der SFC sind Kühlzonen bei weitem nicht so problematisch wie in der GC, da die mobile Phase Lösungseigenschaften besitzt, die bei Temperaturenniedrigung aufgrund ansteigender Dichte noch zunimmt. Insofern kann die entwickelte Kopplung sogar als unproblematischer als die entsprechende GC-Variante angesehen werden.

Unter optimierten Bedingungen wurden für das SFC-AFS-System mit diesem Interface für die verschiedenen untersuchten Verbindungen 20 - 40% der injizierten quecksilberorganischen Verbindungen im Detektor als elementares Quecksilber registriert. Für die meisten literaturbeschriebenen Verfahren wird dieser Wert nicht bestimmt. Lediglich *Palmisano et al* geben für das von ihnen entwickelte HPLC-AAS-Interface eine Ausbeute von 40% für Quecksilbersalze an [302] und liegen damit in der gleichen Größenordnung wie das hier entwickelte Interface.

Die nicht quantitative Ausbeute läßt sich auf verschiedene Ursachen zurückführen: So wurde gezeigt, daß durch den Einsatz von Modifiern Quecksilberverbindungen von der Trennsäule eluiert werden können. Diese müssen bei vorhergehenden Injektionen adsorbiert worden sein. Des weiteren werden nach Injektionen bei hohen Konzentrationen in anschließend aufgenommenen Chromatogrammen im Bereich des Druckgradienten ein leichter Anstieg der Grundlinie festgestellt, der auf die langsame Elution von auf der Trennsäule adsorbierten Quecksilberverbindungen zurückgeführt werden kann. Somit passiert offenbar nicht die gesamte Menge der injizierten Komponenten die Trennsäule und verringert dadurch die Ausbeute im SFC-AFS-System.

Eine weitere Ursache für die relativ niedrige Ausbeute von 40% ist in einer teilweisen Adsorption des im Pyrolyseofen gebildeten elementaren Quecksilbers im Bereich der Quarzröhre nach der Pyrolyseeinheit zu sehen. Dies läßt sich durch Ausheizen dieser Zone nachweisen. Die Adsorption erfolgt vermutlich an Pyrolyseprodukten, die sich in der kühleren Zone nach dem Pyrolyseofen niederschlagen. Dies läßt sich bei dem gewählten Aufbau nicht vermeiden. Durch kurzzeitiges Verschieben des Pyrolyseofens in diesen Bereich lassen sich die Pyrolyseprodukte aber entfernen.

Des weiteren kann die Pyrolyse der Verbindungen im Röhrenofen unvollständig sein. Zwar wurde bei einer Temperaturerhöhung im Pyrolyseofen von 700 auf 800°C keine Steigerung der Ausbeuten festgestellt, dies bedeutet aber nicht zwangsläufig, daß die Zersetzung quantitativ erfolgt. Zudem sind theoretisch noch mögliche Nebenreaktionen im Pyrolyseofen zu beachten. Diese sind jedoch unwahrscheinlich, da eine Reaktion mit Argon nicht bekannt und eine Umsetzung mit Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid und Quecksilber(II)oxid erst beim Durchschlagen elektrischer Funken beobachtet wird [373]. Selbst wenn sich Nebenprodukte bilden sollten, so müßten sie bei den im Ofen herrschenden Temperaturen sofort wieder in die Elemente zerfallen und somit letztendlich das vom Detektor registrierbare elementare Quecksilber gebildet werden.

Traceruntersuchungen

Für die detaillierte Aufklärung der angesprochenen Probleme hinsichtlich der Wiederfindungsrate der quecksilberorganischen Verbindungen im SFC-AFS-System wäre der Einsatz von Radiotracern von großem Vorteil. Der Verbleib der Verbindungen ließe sich auf diese Weise zweifelsfrei klären. So könnte durch einfache γ -spektroskopische Messung der jeweiligen Systemkomponente festgestellt werden, inwieweit Adsorptionen im chromatographischen System oder dem Interface Bedeutung für die verminderten Wiederfindungen haben und wo sie stattfinden. Zudem ließe sich die Ausbeute der Pyrolyse durch einen Vergleich der γ -spektroskopisch ermittelten Gehalte mit denen des AFS-Detektors überprüfen.

Aufgrund der Stilllegung des Isotopenlabors im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie war während der gesamten Promotionszeit jedoch nicht die Möglichkeit gegeben, derartige Untersuchungen durchzuführen.

4.4.2. Photolyse der quecksilberorganischen Verbindungen

Alternativ zur Pyrolyse wurde die Eignung der Photolyse quecksilberorganischer Verbindungen zur Freisetzung des elementaren Quecksilbers studiert. Da ein dafür notwendiger Photoreaktor für die Kapillar-SFC bisher in der Literatur nicht beschrieben ist, war die Entwicklung eines eigenständigen Systems erforderlich. In Anlehnung an den in der HPLC üblichen Aufbau, bei dem eine Teflon-Kapillare um eine Niederdruck-UV-Lampe gewickelt wird, wurde ein analoges System für die Kapillar-SFC etabliert, bei dem die Photolyse im überkritischen Fluid erfolgt.

Eine einfache Umwicklung der UV-Lampe mit SFC-Kapillare führt aufgrund der geringen UV-Transparenz ihrer Polyimid-Beschichtung, die ein leichtes Brechen der Kapillaren verhindert, nicht zum gewünschten Erfolg. Es war daher die Entfernung der Schutzschicht durch Abbrennen des Polyimids mit einem Gebläsebrenner notwendig. Diese Prozedur erforderte aufgrund des leichten Zerbrechens der unbeschichteten Kapillare Erfahrung und Geschick. Es kam des öfteren vor, daß während des Abbrennens die Kapillare brach. War aber erst einmal die Herstellung einer abgebrannten Kapillare gewünschter Länge geglückt, so konnte diese problemlos über lange Zeiträume eingesetzt werden, wodurch der hohe Aufwand für ihre Herstellung relativiert wird. Da die Kapillaren vor dem Abbrennen um eine genau über die UV-Lampe passende Quarzröhre gewickelt und an den Enden fixiert werden, ist auch ein zwischenzeitlicher

Wechsel der Bestrahlungsstrecke unproblematisch. Zur Vermeidung von Kältebrücken, die zu einer Kondensation der Analyten und dadurch zu Signalverbreiterungen führen kann, wurde der Photoreaktor in den SFC-Ofen eingebaut.

Bei Verwendung UV-stabiler Lösungsmittel wie Methanol oder Hexan wurde im Gegensatz zur Pyrolyse vor der Restriktion keine Verstopfung des Restriktors beobachtet und das System lieferte konstante Ergebnisse. Das ansonsten sehr gut geeignete Methylenchlorid konnte aufgrund seiner UV-Empfindlichkeit nicht eingesetzt werden, was einen Nachteil gegenüber der Pyrolyse darstellt.

Die verschiedenen untersuchten quecksilberorganischen Verbindungen wurden im UV-Reaktor unterschiedlich gut zersetzt. Während die aromatischen Komponenten insbesondere bei langen Bestrahlungsstrecken relativ große Signale im AFS-Detektor lieferten, wurde vor allem Methylquecksilber(II)chlorid nur wenig zersetzt. Dies ist auf die geringe Adsorption im Bereich der eingesetzten Wellenlänge von 253,7 nm zurückzuführen. Es zeigte sich, daß die Adsorption und damit auch die Ausbeute bei der Zersetzung der Monoorganoquecksilber(II)verbindungen durch die Derivatisierung mit aromatischen Komponenten, die bei der verwendeten Wellenlänge eine wesentlich höhere Adsorption aufweisen, gesteigert werden kann. Eine weitere erfolgreich eingesetzte Möglichkeit besteht im Einsatz eines aromatischen Modifiers, der in einem ersten Schritt die Strahlungsenergie aufnimmt und auf die quecksilberorganischen Verbindungen überträgt, die anschließend zerfallen. Diese Variante hat den Vorteil, daß sie nicht nur auf die Monoorganoquecksilber(II)verbindungen, sondern ebenso auf die koordinativ abgesättigten Diorganyle angewendet werden kann. Zudem hat der Einsatz von Toluol als Modifier einen deutlich größeren Effekt als die Derivatisierung. Die Bestrahlung des Toluols im UV-Reaktor führte allerdings zur Bildung von polymeren Produkten, die den Restriktor relativ schnell verstopften (ca. 1 Tag). Für den Routinebetrieb war der Modifiereinsatz somit nicht geeignet. Es wurde aber demonstriert, daß sich dadurch die Ausbeuten für die Zersetzung der quecksilberorganischen Verbindungen im UV-Reaktor wesentlich steigern lassen.

Die Photolyse lieferte im Vergleich zur Pyrolyse schlechtere Resultate. Selbst bei einer Bestrahlungsstrecke von 10 m und dem Einsatz von Toluol als Modifier wurde für keine der untersuchten Verbindungen die Ausbeute der Pyrolyse-Variante erreicht. Berücksichtigt man zudem, daß der Modifiereinsatz zur Steigerung der Photolyseeffizienz für den Routinebetrieb nicht geeignet ist, so fällt das Urteil noch deutlicher aus. Es ist zu erwarten, daß durch eine weitere Verlängerung der Bestrahlungsstrecke die Photolyseausbeute noch gesteigert werden

kann, vor allem für das besonders umweltrelevante Methylquecksilber(II), das die schlechtesten Ausbeuten im Photoreaktor hat. Es ist aber nicht zu erwarten, daß die Ergebnisse der Pyrolyse erreicht werden. Zudem geht mit einer Verlängerung der Bestrahlungsstrecke eine weitere Erhöhung der Chromatographiezeiten einher, was im Vergleich zur Pyrolyse einen Nachteil darstellt. Auch die Beschränkung bei der Auswahl des Lösungsmittels, das UV-stabil sein muß, ist ein Manko der Photolyse. So kann das für die Chromatographie sehr gut geeignete Methylenchlorid nicht eingesetzt werden. Aus diesen verschiedenen Gründen wurde daher im Rahmen dieser Arbeit das Pyrolyse-Interface für die Untersuchung quecksilberorganischer Verbindungen in Umweltproben eingesetzt. Für andere Applikationen, bei denen nach der SFC-Trennsäule die Analyten durch eine Photolysereaktion umgewandelt werden müssen, ist der entwickelte Photoreaktor aber durchaus interessant.

4.5. Der AFS-Detektor

Der AFS-Detektor ermöglicht die extrem nachweisstarke elementspezifische Detektion von elementarem Quecksilber. Er ist für die Detektion der von der SFC-Trennsäule eluierenden quecksilberorganischen Verbindungen sehr gut geeignet und läßt sich einfach mit der SFC koppeln.

Quenching-Effekte

In den AFS-Detektor gelangende Moleküle verursachen durch Adsorption der von den angeregten Quecksilberatomen emittierten Fluoreszenzstrahlung Signaldepressionen ("Quenching"). Da für die Chromatographie der quecksilberorganischen Verbindungen Kohlendioxid als überkritisches Fluid eingesetzt wird, sind diese Quenching-Effekte in dem entwickelten SFC-AFS-System systemimmanent und wurden entsprechend intensiv untersucht. Es wurde festgestellt, daß die im SFC-AFS-System erhaltenen Signale unter den verwendeten chromatographischen Bedingungen ca. um den Faktor 3 kleiner sind als in einem reinen Argonstrom. Dieser Faktor wird von dem Verhältnis der Komponenten des den Detektor durchströmenden Argon/Kohlendioxid-Gemischs bestimmt. Er ist um so höher und damit ungünstiger, je mehr Kohlendioxid aus dem Restriktor austritt. Da die verwendeten Frit-Restriktoren feste Strömungswiderstände darstellen, steigen die Quenching-Effekte mit dem Kohlendioxiddruck auf

der Trennsäule. Den gleichen Effekt haben höhere Flußraten. Der Einsatz von gepackten Trennsäulen ist daher auch aus diesem Grund nicht sinnvoll.

Der aus dem Quenching resultierende Empfindlichkeitsverlust kann vermieden werden, indem das Kohlendioxid aus dem in die Detektormezelle eintretenden Gasstrom z.B. durch chemische Adsorption entfernt wird. Dies hätte aber ein deutlich komplizierteres Interface zur Folge, so daß auf ein derartiges Vorgehen verzichtet wurde. Optimal wäre es, statt des Kohlendioxids Xenon als mobile Phase zu verwenden [331, 332], das als einatomiges Gas im Detektor keine Signaldepressionen erzeugt. Xenon hat ähnlich günstige kritische Konstanten ($T_c=17^\circ\text{C}$, $p_c=56,9\text{ bar}$) wie Kohlendioxid und vergleichbare Eigenschaften als überkritisches Fluid. Der hohe Preis (ca. 25 DM/l) verbot allerdings seinen Einsatz, zumal die mit Kohlendioxid erreichten Nachweisgrenzen für die gestellte Problemstellung ausreichten. Bei Bedarf nach nachweisstärkeren Verfahren ist sein Einsatz aber zu erwägen. Zu erwarten ist eine Verbesserung der Nachweisgrenze durch Vermeidung des Quenching um den Faktor 3.

Identifizierung der getrennten quecksilberorganischen Verbindungen

Aus den im AFS registrierten Signalen der quecksilberorganischen Verbindungen können keine Strukturinformation abgeleitet werden, die Zuordnung zu bestimmten Substanzen erfolgt im Chromatographieteil der Methode durch einen Vergleich der Retentionszeiten. Dazu ist es notwendig, die entsprechenden Referenzverbindungen der Analyse im SFC-AFS-System zu unterwerfen. Ist ein Signal durch Vergleich der Retentionszeiten nicht zuordenbar, liefert das System keine weitergehende Möglichkeit zu seiner Identifizierung. Es kann dann lediglich ausgesagt werden, daß das Molekül Quecksilber enthält.

In solchen Fällen sind die Grenzen des AFS-Detektors erreicht und der Einsatz eines Massenspektrometers vorzuziehen. Im Rahmen dieser Arbeit trat ein solcher Fall bei der Bearbeitung realer Proben nicht auf. Kopplungen der SFC mit Massenspektrometern sind relativ nachweis schwach und für die Spurenanalytik wenig geeignet. Ein SFC-MS-System wurde daher in dieser Arbeit lediglich eingesetzt, um die Struktur der bei der Umsetzung von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen mit Thiolen gebildeten Thiolate zu bestätigen.

4.6. Eignung des entwickelten Analysenverfahrens

Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte, in Abbildung 60 dargestellte Analysenverfahren ermöglicht die Bestimmung von Monoorganoquecksilber(II)-verbindungen in Sedimenten. Zur Demonstrierung seiner Eignung wurde es auf Sedimente aus Mulde, Elbe und Oder angewendet und im Vergleich mit anderen, literaturbeschriebenen Verfahren bewertet.

4.6.1. Prototypische Anwendung

Methylquecksilber(II) wird in der Natur durch biotische und abiotische Prozesse aus anorganischen Quecksilbersalzen gebildet. Sein Gehalt in Sedimenten wird durch verschiedene Faktoren wie den Kohlenstoff- und Schwefelgehalt bestimmt und liegt im allgemeinen in der Größenordnung von 0,1 - 1% des Gesamtquecksilbergehalts. Andere Monoorganoquecksilber(II)-verbindungen werden in der Natur nicht gebildet, so daß mit ihrem Auftreten nur im Bereich anthropogener Emissionen zu rechnen ist. In den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Sedimenten wurden sie nicht nachgewiesen.

Bei einem Hintergrundwert von ca. 0,2 mg/kg Gesamtquecksilber in der Elbe [152] ist mit natürlich bedingten Methylquecksilber(II)-gehalten in der Größenordnung bis zu 2 µg/kg zu rechnen. Der mit 3,8 µg/kg im Wehr bei Geestacht gemessene Wert zeigt somit eine vergleichsweise geringe Belastung an. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Proben am Ende eines sehr kalten Winters im Februar 1997 genommen wurde und der Methylquecksilber(II)-gehalt aufgrund abnehmender biologischer Aktivität in den Wintermonaten niedriger ist als in den warmen Sommermonaten.

Für den Oberlauf der Mulde wurden im Juni 1998 mit Werten um 10 µg/kg deutlich höhere Gehalte ermittelt. Mit den extremen Belastungen der Vergangenheit, bei denen mit über 100 µg/kg mehr als die 10-fache Belastung mit Methylquecksilber(II) festgestellt wurde [374], sind diese Daten aber nicht mehr vergleichbar. Ebenso wie beim Quecksilbergesamtgehalt, der ebenfalls auf unter 10% der damaligen Belastungen gesunken ist [375], kann ein deutlicher Rückgang verzeichnet werden. Die Gehalte liegen aber noch deutlich über den geogenen Backgroundwerten. Interessant ist, daß die Fuhne, die in der Vergangenheit große Mengen Quecksilber aus den Chemiekombinaten Bitterfeld/Wolfen in die Mulde transportierte, im Vergleich zur Mulde keine erhöhten Werte aufweist.

Neben den Proben aus dem Elbeeinzugsgebiet wurden Sedimente aus der Oder, die während zweier Probennahmekampagnen des Internationalen Oderprojekts nach dem Jahrhunderthochwasser im Sommer 1997 genommen wurden, untersucht. Für die Oder wird ein Backgroundwert für Quecksilber von unter 0,05 mg/kg angegeben [370], so daß für Methylquecksilber(II) mit natürlichen Gehalten von bis zu 0,5µg/kg auszugehen ist.

Lediglich im Stettiner Haff wird mit 0,6 µg/kg ein Wert in diesem Bereich nachgewiesen. Ansonsten liegen die Gehalte im gesamten Flußverlauf höher, wobei im Mittellauf mit 24,1 µg Hg/kg Trockensediment bei Glogow im November 1997 die höchsten Gehalte ermittelt wurden. Dies korreliert mit den gemessenen Gesamtquecksilbergehalten, die nach publizierten Messungen im Mittellauf bis zu 4 mg/kg Trockensediment (Kornfraktion <20µm) betragen [376]. Verursacht wird die Erhöhung der Gehalte im Mittellauf der Oder durch verschiedene industrielle Einleitungen, wobei vor allem die in Brzeg Dolny angesiedelte Chlor-Alkali-Elektrolyse hervorzuheben ist. Die Belastungen werden im Unterlauf durch den Zufluß der Warthe, die kaum mit Quecksilber belastet ist, verdünnt, so daß hier niedrigere Werte gemessen werden.

Fazit

Das entwickelte Gesamtanalysenverfahren ist für die Bestimmung von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen in Sedimenten gut geeignet. Das Nachweisvermögen des Verfahrens ist ausreichend, um selbst Methylquecksilber(II)gehalte in wenig belasteten Sedimenten sicher zu quantifizieren. Andere Quecksilberspezies als Methylquecksilber(II) konnten nicht nachgewiesen werden.

4.6.2. Einordnung des entwickelten Gesamtanalysenverfahrens

Das entwickelte Gesamtanalysenverfahren gestattet neben der Bestimmung von Methylquecksilber(II) auch die Untersuchung anderer quecksilberorganischer Verbindungen in Sedimenten. Damit hebt es sich deutlich von der Vielzahl der bisher entwickelten Verfahren ab, die nur auf die Bestimmung des besonders umweltrelevanten Methylquecksilber(II) ausgerichtet und für andere Quecksilberspezies nicht geeignet sind. Erreicht wird dies zum einen durch die schonende Isolierung der quecksilberorganischen Verbindungen von der Matrix und zum anderen durch die gute, zersetzungsfreie Trennung der verschiedenen Spezies mit Hilfe der SFC.

Die Nachweisgrenzen des Gesamtanalysenverfahrens liegen für die verschiedenen untersuchten Verbindungen zwischen 0,1 und 1,4 µg Hg/kg Trockensediment, wobei der beste Wert für das

wichtige Methylquecksilber(II) erreicht wird. Die guten Nachweisgrenzen sind auf das gute Nachweisvermögen des entwickelten SFC-AFS-Systems und die hohe Anreicherung der Analyten im Verlauf der Probenvorbereitung zurückzuführen. Sie können bei Bedarf durch die Verwendung von Xenon als überkritischem Fluid noch weiter verbessert werden.

Von besonderem Vorteil ist die elementspezifische Detektion mit dem nachweisstarken AFS, der problemlos mit der SFC gekoppelt wurde. Dies gestattet eine einfache Auswertung der erhaltenen Signale, die nicht durch Matrixkomponenten gestört wird. In Abbildung 61 ist zur Veranschaulichung das Chromatogramm einer realen Sedimentprobe dargestellt.

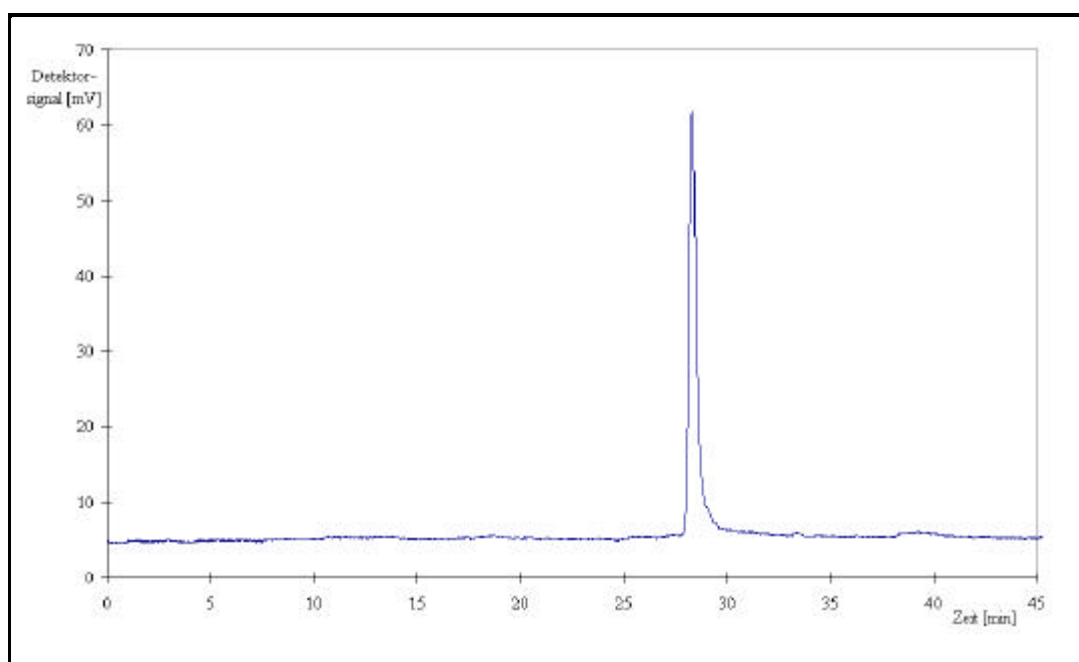


Abbildung 61: Signal von Methylquecksilber(II) nach Aufarbeitung einer Sedimentprobe aus der Mulde bei Dessau (Höhe Siedlung Törten)

Der Zeitaufwand für die Probenvorbereitung liegt mit ca. 2 Stunden (davon eine Stunde Schütteln auf dem Schütteltisch) in der gleichen Größenordnung wie bei den meisten anderen Analysenverfahren. Es können mehrere Proben parallel aufgearbeitet werden. Die Chromatographiezeit ist im Vergleich zur HPLC (ca. 20 min ohne Equilibrierungszeiten nach Gradienten) und insbesondere zur GC (ca. 10 min) jedoch mit ca. 45 min vergleichsweise lang. In dieser Arbeit wurden die Sedimentextrakte zur Absicherung der Ergebnisse jeweils 4 Mal vermessen, so daß für jede Probe eine Meßzeit von 3 Stunden benötigt wurde. Die langen Chromatographiezeiten sind somit das Nadelöhr für den Probendurchsatz bei Verwendung dieses Analysenverfahrens.

Durch eine Reduzierung des Trennproblems (weniger zu trennende Quecksilberspezies) läßt sich eine deutliche Verkürzung der Chromatographiezeiten erreichen. Z.T. sind die langen Zeiten aber auf die für die Maximierung der Probenaufgabemenge ergriffenen Maßnahmen (Verwendung eines Retentiongaps, Probenaufgabe bei niedrigen Drücken) zurückzuführen, so daß die kurzen Zeiten der GC nicht zu erreichen sind, sofern auf ein großes Probenvolumen nicht verzichtet wird.

Die wesentlichen Vorteile des SFC-AFS-Systems liegen im Vergleich zu den GC-Methoden vor allem in der schonenderen Chromatographie, die auch eine problemlose Mitbestimmung der labileren Spezies ermöglicht. Im Vergleich zur HPLC ist die höhere Trennleistung und vor allem die wesentlich einfachere und weniger störanfällige Kopplung mit dem AFS hervorzuheben. Zudem fällt kein zu entsorgender Abfall an. Für den Betrieb des Systems werden lediglich ein Kohlendioxidstrom in der Größenordnung von wenigen $\mu\text{l}/\text{min}$ sowie ein Argonstrom von 40 ml/min benötigt. Beides hält die Betriebskosten gering. Das SFC-AFS-System stellt somit eine interessante Alternative zu den GC- und HPLC-Methoden dar.

In den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Sedimentproben wurde Methylquecksilber(II) als einzige quecksilberorganische Spezies nachgewiesen. Dadurch, daß das eingesetzte Analysenverfahren auch die Bestimmung anderer Spezies erlaubt, kann im Gegensatz zu den meisten anderen Verfahren aber die Aussage getroffen werden, daß diese Verbindungen in der Probe nicht enthalten waren und somit von ihnen keine Gefahr ausgeht. Im Bereich anthropogener Emissionen ist durchaus mit ihrem Auftreten im Sediment zu rechnen, so daß ihre Miterfassung durch das entwickelte Analysenverfahren auf jeden Fall positiv zu bewerten ist.

Neben den in dieser Arbeit untersuchten Sedimenten kann das SFC-AFS-System bei entsprechender Variation der Probenvorbereitung auch problemlos für die Untersuchung von Fischproben, die wesentlich höhere Gehalte als Sedimente aufweisen, eingesetzt werden.

Fazit

Insgesamt ist das entwickelte Analysenverfahren gut für die Untersuchung quecksilberorganischer Verbindungen geeignet und enthält zahlreiche neue, in der Literatur bisher nicht beschriebene Aspekte. Sein Einsatz ist insbesondere dann empfehlenswert, wenn neben den Alkylquecksilber(II)verbindungen, die mit zahlreichen anderen Analysenmethoden ebenfalls sehr gut bestimmt werden können, auch labilere Quecksilberspezies mit erfaßt werden sollen.

5. Praktischer Teil

5.1. Verwendete Geräte

- Kapillar-SFC-System „Series 600“ (Dionex, Idstein), bestehend aus:
 - Spritzenkolbenpumpe
 - Säulenofen
 - FID-Detektor
 - Registrier- und Auswertesoftware „SFC AI 450“
- „High Performance UV/VIS Variable/Dual Wavelength Programmable HPLC-Detektor“ mit Kapillar-SFC-Meßzelle (Linear Instruments, Reno, Nevada, USA)
- Spritzenkolbenpumpe Model 100 DM mit Controller (Isco, Lincoln, Nebraska, USA)
- Kapillartrennsäule „SB Methyl 100“ (10 m, 50 µm ID, 192 µm OD, 0,25 µm Filmdicke) (Dionex, Idstein)
- Kapillartrennsäule „Biphenyl 30“ (10 m, 100 µm ID, 192 µm OD, 0,5 µm Filmdicke) (Dionex, Idstein)
- Kapillartrennsäule „HP-1“ (10 m, 100 µm ID, 350 µm OD, 0,4 µm Filmdicke) (Hewlett-Packard, Böblingen)
- Fritrestriktoren mit 50 und 100 µm Innendurchmesser (Dionex, Idstein)
- Glasheizkörper für Amalgamzusatz MHS-20 (Perkin Elmer, Überlingen)
- Röhrenofen (5 mm Durchmesser, beheizte Strecke: 20 cm), Sonderanfertigung (Horst, Bensheim)
- HPLC-UV-Reaktor Typ „Helios“ (Gynkotek, Germering)

- Atomfluoreszenzspektrometer Model 2500 (Tekran, Toronto, Ontario, Kanada)
- Probengeber GINA Modell 160 (Gynkotec, Germering)
- Feinwaage Typ 2204 (Satorius, Göttingen)
- Analysenwaage MC1 (Satorius, Göttingen)
- Schütteltisch Typ KSB (Edmund Bühler, Tübingen)
- Reinstwasseranlage Milli-Q-Plus (Millipore, Eschborn)
- Zentrifuge UJ1 (Christ, Osterode)
- pH-Meter pH 196 (WTW, Wertheim)
- Pipetten mit konstantem und variablen Volumen (5 μ l bis 10 ml) (Eppendorf, Hamburg)
- Gasdichte Mikroliterspritzen (Hamilton, Reno, Nevada, USA)
- Trockenschrank FT420 (Heraeus, Hanau)

5.2. Verwendete Chemikalien mit Sicherheitshinweisen

Im folgenden sind die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Chemikalien mit den Angaben zu den allgemeinen Sicherheitsratschlägen, gesundheitlichen Gefahren sowie der Entsorgung in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt. Die Angaben sind der Gefahrstoffverordnung [47] und verschiedenen Werken zu sicherheitsrelevanten Daten von Gefahrstoffen [377, 378, 379] entnommen.

Bortrifluorid-Diethylether-Komplex R: 10 - 14 - 26/28 - 34 S: 8 - 26 - 28 - 36 - 45

- *Allgemeine Sicherheitsratschläge:* Behälter trocken halten. Bei Berührung mit den Augen oder der Haut sofort gründlich mit Wasser abspülen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.
- *Gesundheitliche Gefahren:* Entzündlich. Reagiert heftig mit Wasser. Sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken. Verursacht Verätzungen.
- *Entsorgung:* Vorsichtig mit Wasser versetzen. Die sich bildende organische Phase anschließend in den Sammelbehälter für halogenfreie organische Lösungsmittel, die wässrige Phase zu den anorganischen Säuren geben.

Cadmium(II)chlorid R: 45 - 23/25 - 48 S: 53 - 45

- *Allgemeine Sicherheitsratschläge:* Exposition vermeiden. Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen.
- *Gesundheitliche Gefahren:* Kann Krebs erzeugen. Giftig beim Einatmen und Verschlucken. Stoff darf nicht in Form atembare Stäube oder Aerosole verwandt werden.
- *Entsorgung:* Angesäuerte Rückstände in den Sammelbehälter für Säuren und schwermetallhaltige saure Lösungen.

Citronensäure R: 36/37/38 S: 24/25

- *Allgemeine Sicherheitsratschläge:* Berührungen mit den Augen und der Haut vermeiden.
- *Gesundheitliche Gefahren:* Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
- *Entsorgung:* Die wässrigen Lösungen der Citronensäure werden in den Sammelbehälter für Säuren und schwermetallhaltige saure Lösungen gegeben.

Dithiocarbamate R: 22 S: -

- *Allgemeine Sicherheitsratschläge:* -

- *Gesundheitliche Gefahren:* Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
- *Entsorgung:* Lösungen in nichthalogenierten Lösungsmitteln werden in den Sammelkanister für nichthalogenierte organische Lösungsmittel gegeben.

Die Dithiocarbamatkomplexe der verschiedenen Quecksilberspezies werden durch Zugabe von salzsaurer Bromchloridlösung zersetzt. Die organische Phase wird in den Sammelbehälter für organische Lösungsmittel, die wäßrige Phase in den Sammelbehälter für Säuren gegeben.

Essigsäure

R:10 - 35 S: 2 - 23 - 26 - 45

- *Allgemeine Sicherheitsratschläge:* Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Kontakt mit Haut, Augen und Kleidung vermeiden. Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
- *Gesundheitliche Gefahren:* Entzündlich. Wirkt stark ätzend auf Haut, Augen und Schleimhäute, Gefahr von Lungenödemen.
- *Entsorgung:* Rückstände in den Sammelbehälter für saure Lösungen geben.

n-Hexan

R: 11 - 48/20 S: 2 - 9 - 16 - 24/25 - 29 - 51

- *Allgemeine Sicherheitsratschläge:* Behälter an einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Von Zündquellen fernhalten. Berührungen mit den Augen und der Haut vermeiden. Nicht in die Kanalisation gelangen lassen. Nur unter einem Abzug verwenden.
- *Gesundheitliche Gefahren:* Leichtentzündlich. Gesundheitsschädlich, mögliche irreversible Schäden durch Einatmen. Neurotoxisch.
- *Entsorgung:* Sammelbehälter für halogenfreie organische Lösungsmittel.

Kaliumbromat

R: 45 - 9 - 25 S: 53 - 45

- *Allgemeine Sicherheitsratschläge:* Exposition vermeiden. Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen. Bei Unfall und Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen.

- *Gesundheitliche Gefahren:* Kann Krebs erzeugen. Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen. Giftig beim Verschlucken.
- *Entsorgung:* In eine saure Thiosulfatlösung eintragen und anschließend in den Sammelbehälter für wässrige Salzlösungen (pH 6-8) geben.

Kohlendioxid

R: - S: 3 - 7

- *Allgemeine Sicherheitsratschläge:* Behälter dicht geschlossen halten und kühl aufbewahren.
- *Gesundheitliche Gefahren:* Erstickungsgefahr.
- *Entsorgung:* In einem gut belüfteten Raum kontrolliert in die Atmosphäre entweichen lassen.

Kupfer(II)bromid

R: 34 S: 26 - 36/37/39 - 45

- *Allgemeine Sicherheitsratschläge:* Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille tragen.
- *Gesundheitliche Gefahren:* Verursacht Verätzungen.
- *Entsorgung:* Saure Lösungen des Salzes werden in den Kanister für schwermetallhaltige anorganische Säuren gegeben.

Kupfer(II)chlorid

R: 25 - 36/37/38 S: 37 - 45

- *Allgemeine Sicherheitsratschläge:* Geeignete Schutzhandschuhe tragen. Bei Unfall und Unwohlsein sofort Arzt zuziehen.
- *Gesundheitliche Gefahren:* Giftig beim Verschlucken. Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
- *Entsorgung:* Saure Lösungen des Salzes werden in den Kanister für schwermetallhaltige anorganische Säuren gegeben.

Lithiumorganische und Grignard-Verbindungen in organischen Lösungsmitteln

R: 11 - 14/15 - 17 - 34 - 48/20 S: 6 - 7/9 - 26 - 33 - 36/37/39/ - 45

- *Allgemeine Sicherheitsratschläge:* Behälter dicht geschlossen an gut belüfteten unter Inertgas Ort aufbewahren. Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille tragen.
- *Gesundheitliche Gefahren:* Leichtentzündlich, Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase. Selbstentzündlich an der Luft. Verursacht Verätzungen. Gesundheitsschädlich, Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- *Entsorgung:* Vorsichtig unter dem Abzug unter Rühren in n-Butanol eintropfen lassen. Nach beendeter Gasentwicklung noch eine Stunde rühren und anschließend Wasser zusetzen. Die wäßrige Phase wird in den Behälter für Salzlösungen (pH 6-8), die organische Phase wird in den Kanister für halogenfreie organische Lösungsmittel gegeben.

Methanol

R: 11 - 23/25 S: 2 - 7 - 16 - 24

- *Allgemeine Sicherheitsratschläge:* Berührung mit der Haut vermeiden. Behälter dicht geschlossen halten. Von Zündquellen fernhalten. Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen. Verunglückte sofort an die frische Luft bringen.
- *Gesundheitliche Gefahren:* Leichtentzündlich. Giftig beim Einatmen und Verschlucken. Explosionsartige Reaktionen können beim unvorsichtigen Mischen von Methanol mit Salpetersäure oder Mischsäuren auftreten.
- *Entsorgung:* Sammelbehälter für halogenfreie organische Lösungsmittel.

Methylenchlorid

R: 20 - 40 S: 23 - 24/25 - 36/37

- *Allgemeine Sicherheitsratschläge:* Dampf nicht einatmen. Berührungen mit den Augen und der Haut vermeiden. Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung verwenden.

- *Gesundheitliche Gefahren:* Gesundheitsschädlich beim Einatmen. Irreversible Schädigungen möglich. Betäubende Wirkung und Störungen der zentralregulatorischen Funktionen.
- *Entsorgung:* Sammelbehälter für halogenierte organische Lösungsmittel.

Natriumhydroxid

R: 35 S: 26 - 37/39 - 45

- *Allgemeine Sicherheitsratschläge:* Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzhandschuhe tragen. Bei Unfall und Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen.
- *Gesundheitliche Gefahren:* Verursacht schwere Verätzungen.
- *Entsorgung:* Sammelbehälter für Laugen.

Natriumtetraethylborat

R: 12 - 23/24/25 - 34 - 36/38 S: 24/25 - 36/37/39

- *Allgemeine Sicherheitsratschläge:* Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille tragen. Berührungen mit der Haut und den Augen vermeiden. Maßnahmen gegen Wasser- und Luftkontakt treffen, unter Schutzgas aufbewahren.
- *Gesundheitliche Gefahren:* Hochentzündlich, Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut. Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken oder Berührung mit der Haut. Verursacht Verätzungen.
- *Entsorgung:* Mit einem Überschuß Wasser versetzen und leicht ansäuern, anschließend in den Sammelbehälter für anorganische Säuren geben.

Natriumthiosulfat

R: 20/21 S: 23

- *Allgemeine Sicherheitsratschläge:* Stäube nicht einatmen.
- *Gesundheitliche Gefahren:* Gesundheitsschädlich bei Einatmen und bei Berührung mit der Haut.

Entsorgung: Rückstände in den Sammelbehälter für wäßrige Salzlösungen (pH 6-8).

Quecksilber

R: 23 - 33 S: 7 - 45

- *Allgemeine Sicherheitsratschläge:* Behälter dicht geschlossen halten. Bei Unfall und Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen.
- *Gesundheitliche Gefahren:* Giftig beim Einatmen. Gefahr kumulativer Wirkung. Besonders gefährlich sind chronische Vergiftungen.
- *Entsorgung:* Rückstände werden getrennt gesammelt.

Quecksilber(II)chlorid

R: 26/27/28 - 33 S: 1/2 - 13 - 28 - 45

- *Allgemeine Sicherheitsratschläge:* Unter Verschuß und für Kinder unzugänglich aufbewahren. Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fern halten. Geeignete Schutzkleidung tragen. Bei Berührung mit der Haut sofort mit viel Wasser abwaschen. Bei Unfall und Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen.
- *Gesundheitliche Gefahren:* Sehr giftig bei Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut. Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken. Gefahr kumulativer Wirkung.
- *Entsorgung:* Größere Mengen werden getrennt gesammelt. In stark verdünnten Lösungen können saure Lösungen in den Kanister für anorganische Säuren entsorgt werden.

Quecksilberorganische Verbindungen

R: 26/27/28 - 33; S: 2 - 13 - 28 - 36 - 45

- *Allgemeine Sicherheitsratschläge:* Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen, Von Nahrungsmitteln, Futtermitteln und Getränken fernhalten, Bei Berührung mit der Haut sofort mit viel Wasser abwaschen, Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen, Handhabung unter dem Abzug in geschlossenen Apparaturen. Bei Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen.
- *Gesundheitliche Gefahren:* Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut. Gefahr kumulativer Wirkung. Gefahr der Hautresorption. Bei Einwirkung starke Schädigung des zentralen Nervensystems.
- *Entsorgung:* Oxidativer Aufschluß mit Bromchlorid und Überführung der Rückstände in den Sammelbehälter für Säuren und schwermetallhaltige saure Lösungen.

Salzsäure

R: 34 - 37 S: 26 - 36/37/39 - 45

- *Allgemeine Sicherheitsratschläge:* Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille tragen. Bei Unfall und Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen.
- *Gesundheitliche Gefahren:* Verursacht Verätzungen. Reizt die Atmungsorgane.
- *Entsorgung:* Sammelbehälter für anorganische Säuren.

Thiole (am Beispiel Propylthiol)

R: 11 - 22 - 36/38 S: 9 - 16

- *Allgemeine Sicherheitsratschläge:* Behälter an einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Von Zündquellen fernhalten. Arbeiten nur unter dem Abzug.
- *Gesundheitliche Gefahren:* Leichtentzündlich. Gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Reizt die Atmungsorgane und die Haut.
- *Entsorgung:* Oxidation durch mehrstündiges Rühren mit einem Überschuß Natriumhypochlorit-Lösung. Das überschüssige Oxidationsmittel wird anschließend mit Natriumthiosulfat reduziert. Die wäßrige Phase wird in den Sammelbehälter für wäßrige Salzlösungen (pH 6-8), die organische Phase in den Sammelbehälter für halogenfreie organische Lösungsmittel gegeben.

Toluol

R: 11 - 20 S: 16 - 25 - 29 - 33

- *Allgemeine Sicherheitsratschläge:* Handhabung unter dem Abzug. Kontakt mit Haut, Augen und Kleidung unbedingt vermeiden. Schutzbekleidung tragen.
- *Gesundheitliche Gefahren:* Gesundheitsschädlich beim Einatmen. Leichtentzündlich. Wirkt narkotisierend. Gefahr von Atemlähmung und Herz- Kreislaufversagen, Gefahr der Fruchtschädigung.
- *Entsorgung:* Destillative Rezyklierung, Rückstände in den Sammelbehälter für halogenfreie organische Lösungsmittel.

5.3. Reinigung und Konditionierung verwendeter Gefäße

Die verwendeten Glasgeräte werden zunächst mit alkalischen Detergenzien gewaschen und mit destilliertem Wasser ausgespült, anschließend mit halbkonzentrierter Salzsäure befüllt und einige Stunden stehen gelassen. Danach wird mehrere Male mit Reinstwasser gespült, kurz mit 0,002 M Bromchlorid-Lösung behandelt, erneut mit Reinstwasser gespült und im Trockenschrank getrocknet. Die auf diese Weise behandelten Gefäße weisen keine nachweisbaren Blindwerte für quecksilberorganische Verbindungen auf.

Die Probennahmegeräte sowie die Probenflaschen wurden am Probennahmepunkt zusätzlich mit dem örtlichen Wasser gespült.

5.4. Arbeitsvorschriften

5.4.1. Herstellung von Kohlendioxid/Modifer-Gemischen

Für die reproduzierbare Herstellung von Kohlendioxid/Modifer-Gemischen wird der in Abbildung 62 dargestellte Aufbau verwendet.

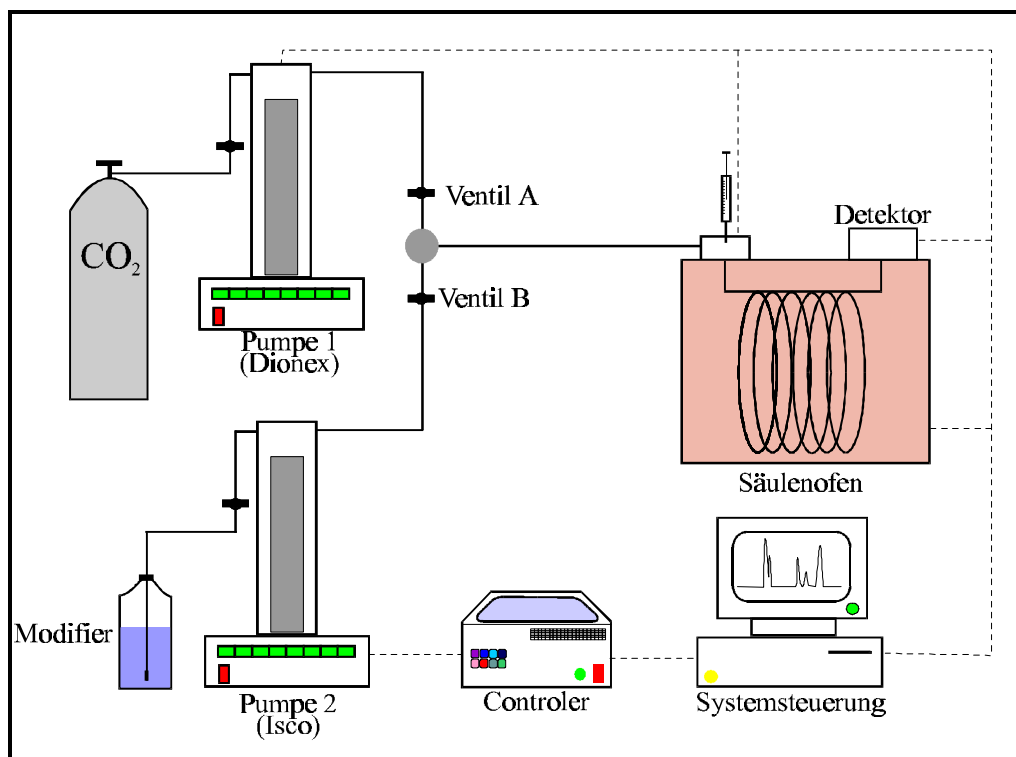


Abbildung 62: Aufbau zur Herstellung binärer Fluide

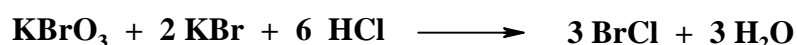
Die Herstellung des binären Fluids nimmt etwa 2-3 Stunden Zeit in Anspruch:

- Die Spritzenkolbenpumpe 2 wird mit der gewünschten Menge Modifier befüllt und auf 10°C thermostatisiert.
- Die Spritzenkolbenpumpe 1 wird mit Kohlendioxid befüllt und ein Druck von 100 bar eingeregelt.
- Die Ventile A und B werden geöffnet und bei der Spritzenkolbenpumpe 2 das der benötigten Kohlendioxidmenge entsprechende Volumen eingeregelt. Dabei fließt das Kohlendioxid von Pumpe 1 zu Pumpe 2, bis in Pumpe 2 der an der Spritzenkolbenpumpe 1 eingestellte Druck erreicht ist.
- Die Ventile A und B werden geschlossen und das binäre Gemisch durch geeignete Wahl von Druck und Temperatur in den überkritischen Zustand versetzt. Dadurch wird eine optimale Durchmischung des Modifiers mit dem Kohlendioxid gewährleistet und eine Entmischung verhindert.

Nach Belieben kann durch Öffnen der Ventile A oder B reines Kohlendioxid oder das binäre Fluid für die Chromatographie eingesetzt werden.

5.4.2. Synthese einer Bromchloridlösung

Nach *Schulek et al* [380] läßt sich Bromchlorid nach folgender Reaktionsgleichung herstellen:

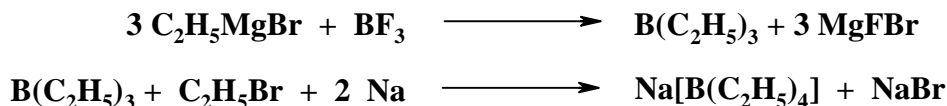


Zur Darstellung einer 0,002 M Lösung werden 2,784 g (0,0166 mol) Kaliumbromat und 3,967 g (0,0333 mol) Kaliumbromid in 500 ml Reinstwasser gelöst und langsam 200 ml 30%ige Salzsäure zugesetzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit Reinstwasser auf 1000 ml aufgefüllt.

Die Bromchloridlösung wird zur Zersetzung quecksilberorganischer Verbindungen verwendet und kommt dazu bei der Reinigung der verwendeten Gefäße sowie der Entsorgung zum Einsatz.

5.4.3. Synthese von Natriumtetraethylborat [381, 382]

Das Natriumtetraethylborat wird in einer zweistufigen Synthese hergestellt:



Unter Schutzgas (Stickstoff) werden in einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler 49 g Ethylbromid in 150 ml wasserfreien Ether gelöst und einige ml dieser Lösung in 20 ml 11 g Magnesiumspäne enthaltenden wasserfreien Ether gegeben. Nach Anspringen der Grignardreaktion wird unter Rühren und Eiskühlung die restliche Ethylbromid-Lösung langsam über ca. zwei Stunden zugetropft.

Anschließend werden dem Ansatz innerhalb eine Stunde unter Rühren bei Eiskühlung 42 ml einer 50%igen Bortrifluoridetherat-Lösung in Ether langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bis zur Trockene destilliert, wobei das gebildete Triethylboran mit dem Ether übergeht.

Dem Destillat werden unter Rühren und Eiskühlung 16 g Ethylbromid zugegeben und 4 Mal in 2 Stunden 4,4 ml einer 30%igen Suspension von Natrium in Toluol zugesetzt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das entstandene Natriumbromid bei Raumtemperatur abfiltriert. Aus dem Filtrat wird das Lösungsmittelgemisch abdestilliert, das erhaltene gelblich-weiße Rohprodukt im Ölpumpenvakuum bei 110°C getrocknet und ohne weiter Aufreinigung verwendet. Die Ausbeute lag mit 32,53 g bei 35% (bezogen auf das eingesetzte Bortrifluorid).

5.4.4. Synthese von Monoorganoquecksilber(II)thiolaten

Die quecksilberorganischen Verbindungen werden in Methylenchlorid vorgelegt (0,2 mmol/l für jede eingesetzte Verbindung) und bei Raumtemperatur mit dem gleichen Lösungsvolumen einer 0,01 molaren Thiol-Lösung (Propyl-, Hexyl-, Dodecyl und Benzylthiol) in Methylenchlorid versetzt. Nach kräftigem Schütteln kann die Lösung in das SFC-AFS-System injiziert werden.

Sollten neben den Monoorganoquecksilber(II)verbindungen auch anorganische Quecksilbersalze mitzubestimmen sein, wird die Reaktion analog in Methanol durchgeführt.

5.4.5. Komplexierung von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen mit Dithiocarbamaten

Zu ca. 10 ml einer die Quecksilberspezies enthaltenden wäßrigen Lösung (0,05 mmol/l für jede eingesetzte Verbindung) werden in einem Schliffzentrifugenglas 100 µl einer 4%igen methanolischen Lösung des eingesetzten Dithiocarbamats (Natriumdiethyl-dithiocarbamat, Natriumdibenzyl-dithiocarbamat bzw. Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat) sowie 0,5 g Natriumchlorid zugesetzt. Das Natriumchlorid dient der Verhinderung von Micellenbildungen durch die Dithiocarbamate, was eine Extraktion der gebildeten Komplexe verhindern würde. Die Lösung trübt sich beim Zusatz der Dithiocarbamatlösung milchig weiß. Anschließend können die gebildeten Komplexe durch zweifache Extraktion mit jeweils 1 ml Hexan in die organische Phase überführt und in das SFC-AFS-System injiziert werden.

5.4.6. Ethylierung von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen mit Natriumtetraethylborat

10 ml einer die zu alkylierenden Quecksilberspezies enthaltenden wäßrigen Lösung (0,05 mmol/l für jede eingesetzte Verbindung) werden in einem Schliffzentrifugenglas mit 10 µl eines 5 M Acetatpuffers pH 4,9 versetzt. Zu dieser Lösung werden 100 µl einer 1%igen Natriumtetraethylboratlösung in entgastem Wasser gegeben und kurz kräftig geschüttelt. Nach einer 15 minütigen Reaktionszeit wird 2 Mal mit je 1 ml Methylenchlorid extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit dem SFC-AFS-System vermessen.

5.4.7. Alkylierung von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen mit Grignard-Verbindungen und Lithiumorganyle

10 ml einer die Quecksilberspezies enthaltenden wäßrigen Lösung (0,05 mmol/l für jede eingesetzte Verbindung) werden mit 100 µl einer 4%igen methanolischen Natriumdibenzyl-dithiocarbamatlösung und 0,5 g NaCl versetzt und durch zweifache Extraktion mit je 1 ml Hexan in die organische Phase extrahiert (vgl. Kapitel 5.4.5). Anschließend wird die Hexanphase mit einem Eisbad gekühlt und 100 µl einer 2 molaren Lösung des eingesetzten Alkylierungsreagenzes (Hexyllithium, Phenyllithium, Ethylmagnesiumbromid, Pentylmagnesiumbromid und tert-Butylmagnesiumchlorid) zugegeben. Nach 30 minütiger Reaktionszeit werden vorsichtig 0,5 ml Wasser zur Hydrolyse des überschüssigen Alkylierungsreagenzes zugesetzt und die organische Phase mit dem SFC-AFS-System vermessen.

5.4.8. Analysenverfahren zur Bestimmung quecksilberorganischer Verbindungen in Sedimenten

5.4.8.1. Probennahme und -lagerung

Die Flußsedimente wurden vom Ufer aus mit einem Sedimentgreifer mit Polypropylenkopf genommen, der etwa die oberen 10 - 20 cm des Sediments beprobt. Vor Ort wurde eine Mischprobe gesammelt, homogenisiert und in eine zuvor konditionierte Braunglasflasche mit Schliffstopfen überführt. Dabei wurde zur Abtrennung von Steinen, Blättern und Ästen durch ein 2 mm Kunststoffsieb gesiebt. Für die im Oderhaff genommenen Proben kam ein Edelstahlgreifer zum Einsatz, der von Bord eines Boots herabgelassen wurde. Die Proben wurden nach der Probennahme auf ca. 4°C gekühlt und in das Labor überführt.

Da eine unmittelbare Analyse der Proben nicht möglich war, wurden sie bis zur Aufarbeitung bei 4°C gelagert. Unter diesen Bedingungen sind sie mehrere Monate stabil [34], so daß auf eine weitere Konservierung verzichtet werden kann.

5.4.8.2. Extraktion von Monoorganoquecksilber(II)verbindungen aus Sedimenten

Ein ca. 80g-Aliquot der Sedimentprobe wird in ein 75 ml Zentrifugenglas überführt und zentrifugiert. Das überstehende Wasser wird abdekantiert und das Sediment mit einem Glasstab homogenisiert. Ca. 12 g des Sediments werden für die Extraktion der quecksilberorganischen Verbindungen eingewogen. Zur Ermittlung des Wassergehalts werden zudem nach DIN 38 414 T2 ca. 20 g des feuchten Sediments in ein Polypropylengefäß eingewogen und bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Für die Extraktion wird das Sediment in einem 75 ml Schliffzentrifugenglas mit 10 ml Citratpuffer pH 2, 1 ml 2 M Kupfer(II)bromidlösung und 10 ml Toluol versetzt und eine Stunde auf dem Schütteltisch kräftig vermischt. Anschließend wird zentrifugiert und die Toluolphase abgetrennt. Der verbleibende Rest wird kurz mit weiteren 5 ml Toluol nachextrahiert und verworfen. Die vereinigten Toluolphasen werden in einem 20 ml Schliffreagenzglas zwei Mal mit je 0,5 ml Wasser gewaschen und dann zwei Mal mit je 0,5 ml 10⁻⁴M Thiosulfatlösung, die 0,05 M Acetatpuffer pH 5 enthält, extrahiert. Zur besseren Phasentrennung wird zentrifugiert. Die beiden Thiosulfat-Extrakte werden in einem 4 ml Braunglasfläschchen vereinigt, mit 250 µl 2 M Kupfer(II)bromidlösung versetzt und mit 100 µl Methylenchlorid extrahiert. Die organi-

sche Phase wird nicht abgetrennt, sondern für die Messung ein Aliquot mit einer 25 µl HPLC-Spritze abgenommen.

5.4.8.3. Messung mir dem SFC-AFS-System

Für die Vermessung des finalen Extrakts der Extraktion wird ein Aliquot mittels einer 25 µl HPLC-Hamilton-Spritze in den Time-Split-Injektor der SFC injiziert. Damit von den im Überlauf enthaltenen quecksilberorganischen Verbindungen keine Gefahren ausgehen, werden sie direkt in eine saure Bromchlorid-Lösung eingeleitet. Dadurch werden die quecksilberorganischen Verbindungen zu anorganischen Quecksilbersalzen abgebaut. Das aus dem AFS austretende Gasgemisch wird zur Adsorption des enthaltenen Quecksilbers über Aktivkohle geleitet. Für die Messung werden die in Tabelle 23 dargestellten Parameter gewählt.

Tabelle 23: Parameter für die Untersuchung quecksilberorganischer Verbindungen mit dem entwickelten SFC-AFS-System.

<i>Apparative Bedingungen</i>	
Injektorrotorvolumen	1 µl
Retentiongap	1,5 m deaktivierte Fused-Silica Kapillarsäule (200 µm ID)
Trennsäule	10 m HP-1 (100 µm ID, 0,4µm Filmdicke)
<i>Chromatographische Bedingungen</i>	
Injektionszeit	60 sec
Temperatur	80°C isotherm
Druck	10 min 50 bar, dann mit 100bar/min auf 100 bar und anschließend mit 2 bar/min auf 200 bar
<i>Interfacebedingungen</i>	
Pyrolysetemperatur	700°C
Argonflußrate	40 ml/min

Die Auswertung erfolgt über die Peakintegrale mittels externer Kalibrierung. In Abbildung 63 ist beispielhaft eine Kalibriergerade für Methylquecksilber(II)chlorid dargestellt.

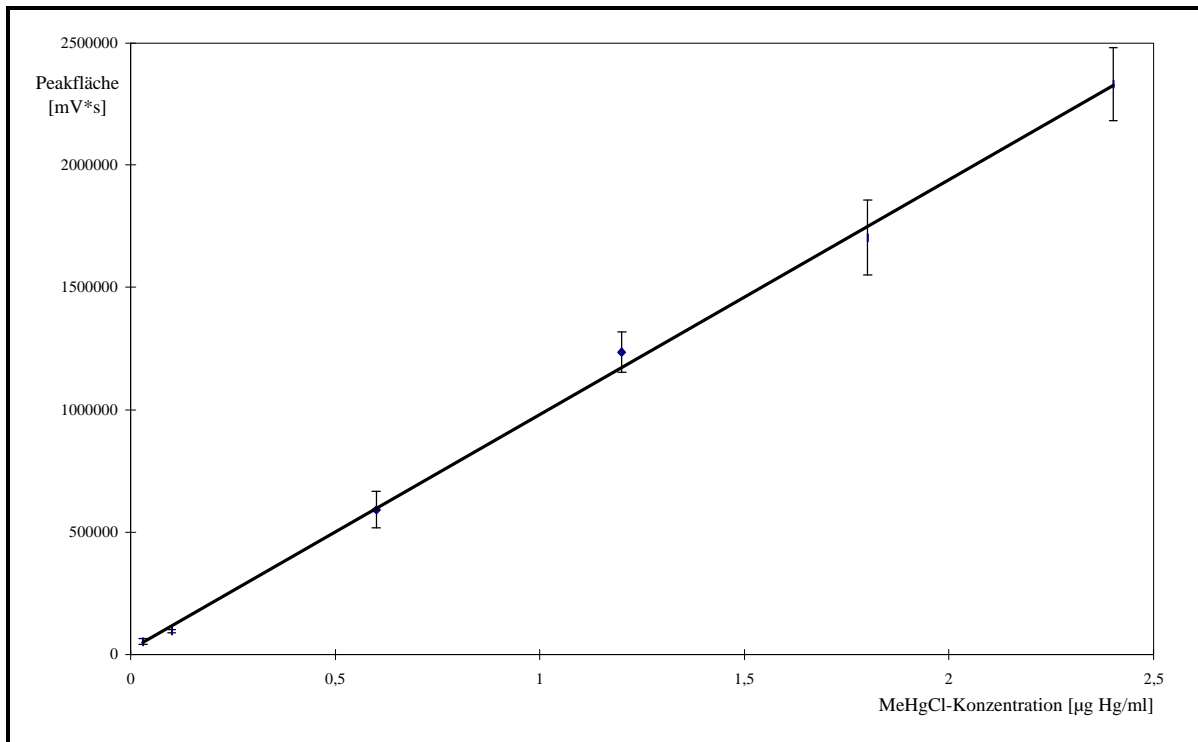


Abbildung 63: Kalibriergerade von Methylquecksilber(II)chlorid (die dargestellten Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall für $P=95\%$ und $f=3$ dar).

6. Zusammenfassung

Für die Beurteilung des Gefährdungspotentials einer Schwermetallbelastung in der Umwelt liefert die reine Elementanalytik nur unzureichende Aussagen. Vielmehr ist aufgrund der großen Unterschiede in der Toxizität und Mobilität die Kenntnis der jeweils vorliegenden Spezies erforderlich. Im Falle des Quecksilbers sind vor allem die quecksilberorganischen Verbindungen wichtig, da sie die höchste Humantoxizität aufweisen und zudem in der Nahrungskette aquatischer Systeme stark angereichert werden. Dem Methylquecksilber(II) kommt aufgrund seiner biogenen Bildung in der Umwelt herausragende Bedeutung zu, so daß sich die meisten entwickelten Analysenverfahren zur Speziesanalytik des Quecksilbers auf diese Verbindung beschränken. Andere organische Spezies, mit deren Auftreten im Bereich anthropogener Kontaminationen gerechnet werden muß, werden nur von wenigen Analysenverfahren mit erfaßt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, ein neuartiges praxisgerechtes Analysenverfahren zur Bestimmung quecksilberorganischer Verbindungen in Sedimenten zu entwickeln, das auch die Erfassung labiler quecksilberorganischer Verbindungen wie den Alkoxyethylquecksilber(II)verbindungen erlaubt. Sowohl an die Probenvorbereitung als auch an die chromatographische Trennung waren daher besondere Anforderungen zu stellen.

Trennung der quecksilberorganischen Verbindungen

Für die schonende Trennung der quecksilberorganischen Verbindungen wurde die Chromatographie mit überkritischen Fluiden (SFC) eingesetzt, die bisher für die Quecksilberspeziesanalytik kaum Beachtung fand. Quecksilberdiorganyle liefern unter Verwendung von überkritischem Kohlendioxid sehr gute chromatographische Ergebnisse. Dies wurde für Dimethylquecksilber, Diethylquecksilber, Methylethylquecksilber sowie Diphenylquecksilber demonstriert. Bei den Monoorganoquecksilber(II)spezies wird die Chromatographie von dem zweiten Substituenten beeinflusst. Für die betrachteten Spezies (Methylquecksilber(II), Ethylquecksilber(II), Methoxyethylquecksilber(II), Ethoxyethylquecksilber(II), Phenylquecksilber(II) und Tolyquecksilber(II)) wurden daher verschiedene Substituenten getestet. Dabei zeigte sich, daß sowohl die entsprechenden Halogenide als auch die Thiolate und Dithiocarbamate gut mit der SFC getrennt werden können. Auch die besonders thermolabilen Alkoxyethylquecksilber(II)spezies lassen sich ohne Zersetzungserscheinungen chromatographieren. Bei den schwefelhaltigen Derivaten treten allerdings mit der Zeit Probleme bei der Trennung auf, die

durch Wechselwirkungen mit aktiven Stellen der Trennsäule, die auf die Ablagerung von schwefelhaltigen Verbindungen zurückzuführen sind, verursacht werden. Die Chromatographie der Halogenide ist daher vorzuziehen.

Des Weiteren wurden verschiedene Möglichkeiten für die Derivatisierung der Monoorganoquecksilber(II)-Verbindungen zu den Diorganylen evaluiert. Dazu wurden verschiedene Alkylierungsreaktionen mit Natriumtetraäthylborat, Grignardreagenzien und Lithiumorganylen angewendet, wobei nur die Alkylquecksilber(II)-Spezies sowie anorganische Quecksilbersalze erfolgreich umgesetzt wurden. Für das angestrebte Analysenverfahren, das auch die labileren Alkoxyethyl- und Arylquecksilber(II)-Verbindungen mit erfassen sollte, war die Derivatisierung zu den Diorganylen somit nicht geeignet.

Detektion der quecksilberorganischen Verbindungen

Für die Detektion der von der Trennsäule eluierenden quecksilberorganischen Verbindungen wurde eine Kopplung der SFC mit einem Atomfluoreszenzdetektor (AFS), der sich durch eine sehr nachweisstarke elementspezifische Detektion sowie einem robusten Verhalten auszeichnet, entwickelt. Da vom AFS nur Quecksilber(0) detektiert wird, ist eine Zersetzung der Quecksilberspezies im Interface der Kopplung notwendig. Dazu wurden sowohl die Pyrolyse als auch die Photolyse eingesetzt und die Ergebnisse miteinander verglichen.

Für die Pyrolyse wurde ein Röhrenofen verwendet. Erfolgt die Pyrolyse bereits vor der Restriktion des überkritischen Fluids, so setzt sich der Restriktor langsam mit Zersetzungsprodukten zu. Diese Variante ist daher ungeeignet. Erfolgt die Pyrolyse jedoch nach der Restriktion in einem Argonstrom, so werden sehr gut reproduzierbare Ergebnisse erhalten. Das Interface zeichnet sich insbesondere durch seine einfache Bauweise sowie eine geringe Störanfälligkeit aus.

Für die Photolyse wurde ein bisher nicht beschriebener Photoreaktor für die Kapillar-SFC entwickelt. Im Vergleich zur Pyrolyse werden aber schlechtere Ausbeuten an Quecksilber(0) erhalten, was auf die relativ geringe Adsorption der untersuchten quecksilberorganischen Verbindungen im UV-Bereich zurückzuführen ist. Diese läßt sich für die Monoorganoquecksilber(II)-Spezies durch eine Derivatisierung mit einem Chromophor steigern. Durch den Zusatz von Toluol zur mobilen Phase, der mit Hilfe eines im Rahmen dieser Arbeit neuentwickelten Systems zur Generierung binärer Fluide für die Kapillar-SFC erfolgte, können die Ausbeuten der Photolyse noch deutlicher gesteigert werden. Im Vergleich zur Pyrolyse sind die erreichten Ausbeuten bei der Photolyse allerdings geringer, so daß für das SFC-AFS-System die Pyrolyse

zur Freisetzung des elementaren Quecksilbers aus den quecksilberorganischen Verbindungen eingesetzt wurde.

Das Nachweisvermögen des entwickelten SFC-AFS-Systems liegt für die verschiedenen untersuchten Verbindungen im Bereich von 4 - 55 pg absolut. Dabei wird durch die Kombination verschiedener Maßnahmen wie der Verwendung eines Retentiongaps und dem Einsatz eines leichtflüchtigen Lösungsmittels ein für die Kapillar-SFC ungewöhnlich großes Aliquot von 1 µl auf die Trennsäule injiziert. Durch die Verwendung des sehr teuren Xenon, das als einatomiges Gas im Gegensatz zum eingesetzten Kohlendioxid im AFS-Detektor nicht zu Signaldepressionen führt, lassen sich die Nachweisvermögen bei Bedarf ca. um den Faktor 3 verbessern.

Abtrennung und Anreicherung quecksilberorganischer Verbindungen aus Sedimenten

Die zerstörungsfreie Isolierung der betrachteten Monoorganoquecksilber(II)spezies aus Sedimenten gelingt durch die Behandlung mit einem Citratpuffer pH 2 in Gegenwart von Kupfer(II)bromid. Das Cu^{2+} tritt mit den Quecksilberspezies in Konkurrenz um die Bindungsstellen im Sediment und unterstützt dadurch deren Mobilisierung. Die freigesetzten quecksilberorganischen Verbindungen bilden die lipophilen Bromide, die in Toluol überführt werden. Zur Aufreinigung und Aufkonzentrierung der Analyten werden sie in die wasserlöslichen Thiosulfatkomplexe überführt. Durch Zusatz von Kupfer(II)bromid werden die quecksilberorganischen Verbindungen anschließend wieder aus den Komplexen verdrängt und erneut die lipophilen Bromide gebildet, die sich mit Methylenchlorid extrahieren lassen.

Mit der entwickelten Extraktionssequenz können alle untersuchten Spezies mit Wiederfindungsraten zwischen 70 und 90% isoliert werden. Dabei wird eine Anreicherung um den Faktor 100 erreicht. Der finale Extrakt wird zur Bestimmung der quecksilberorganischen Verbindungen mit dem SFC-AFS-System analysiert. Die einzelnen Schritte des gesamten Analyseverfahrens sind in Abbildung 64 schematisch dargestellt.

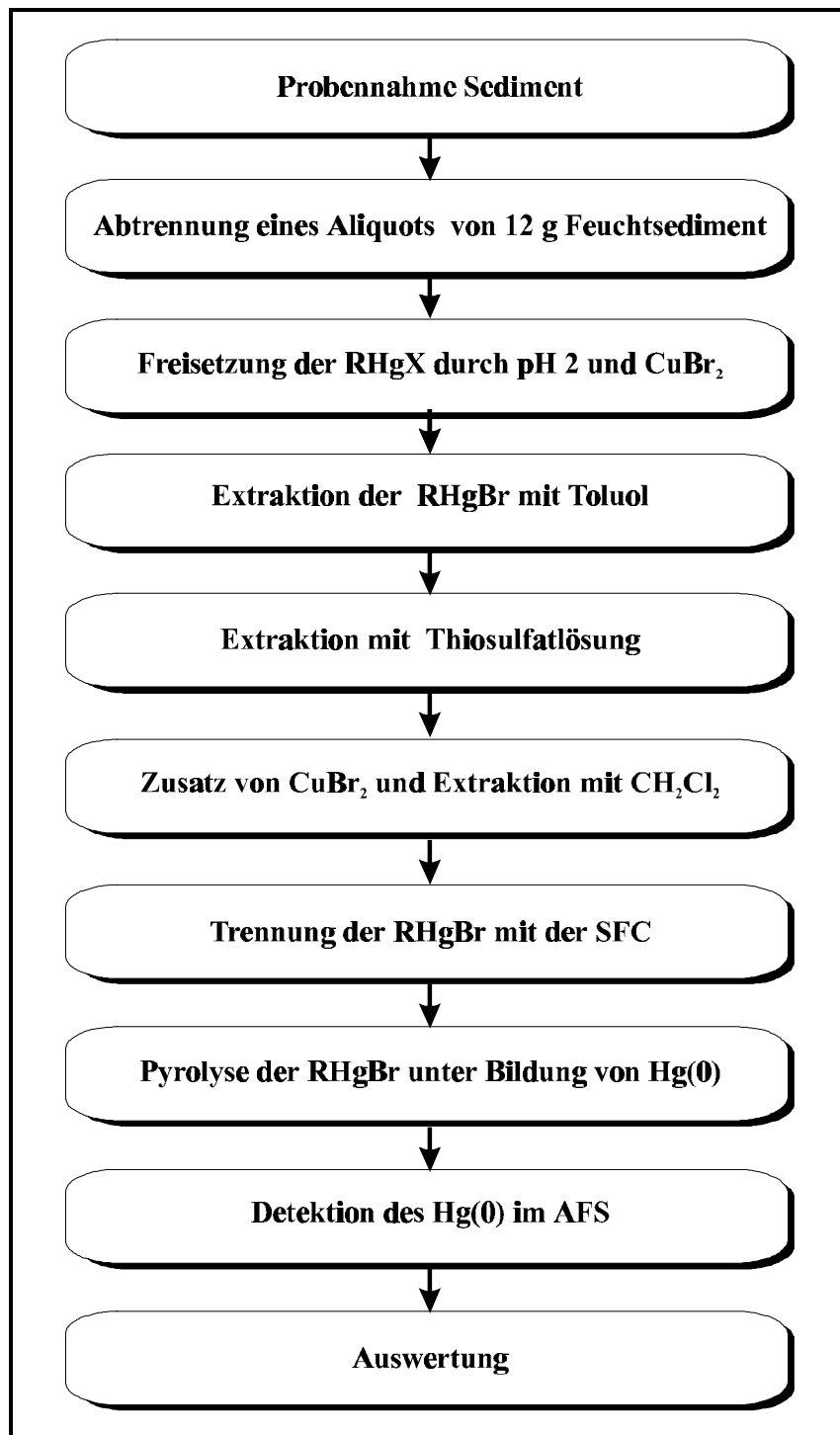


Abbildung 64: Aufbau des entwickelten Analysenverfahrens zur Bestimmung quecksilberorganischer Verbindungen in Sedimenten.

Die Nachweisgrenzen des entwickelten Analysenverfahrens liegen für die verschiedenen untersuchten quecksilberorganischen Spezies zwischen 0,1 und 1,4 µg Hg/kg Trockensediment, so daß auch wenig belastete Proben problemlos analysiert werden können.

Die Eignung des neuen Analysenverfahrens wurde an Sedimenten aus Elbe, Mulde und Oder prototypisch demonstriert. In allen Proben wurde nur das biogen gebildete Methylquecksilber(II) gefunden. Im Vergleich zu den extrem hohen Belastungen von Mulde und Elbe in der Vergangenheit wurden deutlich reduzierte Gehalte festgestellt.

In der Oder, für die erstmals die Konzentrationen quecksilberorganischer Verbindungen bestimmt wurden, liegt der Belastungsschwerpunkt im Mittellauf und ist auf verschiedene industrielle Einleitungen, insbesondere die einer Chlor-Alkali-Elektrolyse bei Brzeg Dolny, zurückzuführen. Die Belastungen sind aber vergleichsweise gering.

7. Literatur

- [1] H.M. Leicester, *The Historical Background of Chemistry*, John Wiley Inc. New York (1961), S. 58
- [2] R.S. Britton, *Oracle-Bone Color Pigments*, *Havard J. Asiatic Studies* **2** (1937), 1-3
- [3] R. Steel, *Practical Chemistry in the twelfth Century*, *Isis* **12** (1930), 10 (Rezept 23)
- [4] L. Magos, *Mercury*, in: H.G. Seiler, H. Siegel (eds.), *Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds*, Marcel Dekker, New York (1988), 419-436
- [5] G. Kaiser, G. Tölg, *Mercury*, *Handbook of Environmental Chemistry*, Vol.2 Part B, Springer-Verlag Berlin (1980), S. 1-58
- [6] K. Adam, P. Jönk, H. Gattner und E. Zirngibel, *Quecksilber* in *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage, VCH-Verlag Weinheim, Bd 19 (1980), 643-671
- [7] Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Auflage, Teil A, VCH-Verlag Weinheim (1960), 81-85
- [8] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter-Verlag; Berlin, New York (1985)
- [9] R. Christen, *Grundlagen der Allgemeinen und Anorganischen Chemie*, Otto Saale Verlag Frankfurt, Berlin, München, Verlag Sauerländer, Aarau, Frankfurt, Salzburg (1985)
- [10] C. Synowietz in V. Schäfer (Ed.), *Chemiker-Kalender*, 3. Auflage, Springer Verlag (1984), 590-591
- [11] J. Falbe, M. Regitz, *Römpp Chemie Lexikon*, 9. Auflage (1992)
- [12] Merk & Co int., *The Merk Index, eleventh edition* (1989)
- [13] G. Kaiser, G. Tölg in O. Hutzinger (Ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer Verlag, Vol.3 Teil A, (1980)
- [14] R.G. Pearson, *J. Am Chem Soc.* **85** (1963), 3533-3539
- [15] R.G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **45** (1968), 581-587
- [16] R.G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **45** (1968), 643-648
- [17] J.E. Huheey, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 3. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1988)
- [18] G. Schwarzenbach, M. Schellenberg, *Hel. Chim. Acta* **48** (1965), 28-46

-
- [19] D.L. Rabenstein, *Accounts Chem Res* **11** (1978), 100-107
- [20] *Stability Constants Section I: Inorganic Ligands, Special Publication No. 17*, The Chemical Society, London (1964)
- [21] D.J. Perkins, *Biochem J.* **55** (1953), 649-652
- [22] D'Ans-Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, I. Band, 3.Auflage, Springer-Verlag, **1967**
- [23] H.C.H. Hahne, *J. Environ Qual.* **2** (1973), 44-45
- [24] L. Lövgren, S. Sjöberg, *Water Res.* **23** (1989), 327-332
- [25] H. Kerndorff, M. Schnitzer, *GeochimCosmochim. Acta* **44** (1980), 1701-1708
- [26] S.E. Lindberg, A.W. Andren, R.C. Harriss, *Geochemistry of mercury in the estuarine environment* in: L.E. Cronin (Ed.), *Estuarine research, I: Chemistry, biology and the estuarine system*, Academic Press, New York, San Francisco, London (1975), S. 64-107
- [27] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner Studienbücher, Stuttgart (1990), 71-73
- [28] F.A. Cotton, G. Wilkenson, *Anorganische Chemie*, 4. Auflage, VCH-Verlag Weinheim (1985)
- [29] J.S. Thayer, *Organometallic chemistry - an overview*, VCH-Verlag Weinheim (1988)
- [30] R. White-Stevens, *Pesticides in the Environment*, Marcel Dekker, New York (1972)
- [31] K.H. Büchel, *Chemistry of Pesticides*, Verlag Wiley, New York Chichester (1983)
- [32] W. Perkow, *Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel*, 2. Auflage, Verlag Parey, Berlin, Hamburg (1988)
- [33] A.J. Bloodworth, *The organic chemistry of mercury* in: C.A. McAuliffe (Ed.): *The chemistry of mercury*, Macmillan Press Ltd., London, Basingstoke (1977), 139-258
- [34] H. Hintelmann, *Speziesanalytik von organischen Quecksilberverbindungen zur Aufklärung ihrer Biopfade an kontaminierten Standorten*, Dissertation Universität Hamburg (1993)
- [35] G. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, 12. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart (1985)
- [36] Y. Takizawa, *Epidemiology of mercury poisoning*, in: J.O. Nriagu (Ed.), *The biogeochemistry of mercury in the environment*, Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam, New York, Oxford (1979), 325-365

- [37] P.J. Craig, *Organometallic Compounds in the Environment*, Longman Harlow (1986)
- [38] *Bundesverordnung zur Pflanzenschutzanwendung vom 27.7.1988*, BGBl. I, S.1196
- [39] R. von Burg, M.R. Greenwood, *Quecksilber* in: E. Merian (Ed.), *Metalle in der Umwelt*, Verlag Chemie, Weinheim (1984), S. 511-539
- [40] Hamburger Abendblatt vom 1.8.1996, S.36
- [41] H. Marquard, *Lehrbuch der Toxikologie*, BI Wissenschaftsverlag Mannheim, Leipzig, Wien Zürich (1994)
- [42] B. Streit, *Lexikon Ökotoxikologie*, VCH-Verlag, Weinheim (1991), S. 534-536
- [43] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik*, 6.Auflage, Band II/2a, Springer Verlag (1960), S. 1-19
- [44] G.W. Ware, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* **107** (1988), 93-102
- [45] A.J. Carty, S.F. Malone, *The chemistry of mercury in biological systems* in: J.O. Nriagu (Ed.), *The biogeochemistry of mercury in the environment*, Elsevier/North-Holland Biomedical press, Amsterdam, New York, Oxford (1979), 433-479
- [46] T.E. Clarkson, S.S. Brown (Ed.), *Clinical Chemistry and Chemical Toxicology of Metals*, Elsevier Biochemical Press, Amsterdam (1977)
- [47] *Verordnung zur Novellierung der Gefahrstoffverordnung, zur Aufhebung der Gefährlichkeitsmerkmaleverordnung und zur Änderung der Ersten Verordnung zum Sprengstoffgesetz*, Bundesgesetzblatt Jahrgang 1993, Teil 1, 1762-1809
- [48] T.W. Clarkson, *Ann Rev Pharmacol* **12** (1972), 375-406
- [49] I. Mester, D. Martel, A. Psychoyos, E.E. Baulieu, *Nature* **250** (1974), 778-779
- [50] T.W. Clarkson, R. Hamada, L. Amin-Zaki, *Mercury; Changing Metal Cycles and Human Health*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1984), S.285-309
- [51] M.R. Eldefrair, N.A. Mansour, A.T. Elderawi, *Adv exp Med Biol* **4** (1977), 449-463
- [52] L. Kosta, A.R. Byrne, V. Zelenko, *Nature* **254** (1975), 238-239
- [53] S. Yoneda, T. Suzuki, *Toxicology and Applied Pharmacology* **143** (1997), 274-280
- [54] M. Berman, R. Bartha, *Bull Environ Contam Toxicol* **36** (1986), 401-404
- [55] J.B. Robinson, O.H. Tuovinen, *Microbiol Rev* **48** (1984), 95-124
- [56] S. Ramamoorthy, T.C. Cheng, D.J. Kushner, *Bull Environm Contam Toxicol* **29** (1982), 167-173

-
- [57] A. Jernelöv, *Factors in the Transformation of Mercury to Methylmercury* in: R. Hartung, B.D. Dinman (Ed.), *Environmental Mercury Contamination*, Ann Arbor, Michigan Part III (1972), 167
- [58] R.D. Wilken, H. Hintelmann, R. Ebinghaus, *Vom Wasser* **74** (1990), 383-391
- [59] H. Hintelmann, R.D. Wilken, *Water Air Soil Poll* **56** (1991), 427-437
- [60] A.K. Sijpensteijn, J.W. Vonk, *Meded Fac Landbouwwetensch, Rijksuniv Gent* **38** (1973), 759-768
- [61] G.C. Campeau, R. Bartha, *Appl Environ Microbiol* **50** (1985), 498-502
- [62] C.C. Gilmour, E.A. Henry, R. Mitchel R., *Abst Annu Meet Am Soc Microbiol* **143** (1988), 306
- [63] J.S. Thayer, F.E. Brinckman, *Adv. Organom Chem* **20** (1982), 313-357
- [64] J.M. Wood, H.K. Wang, *Environ Sci Technol* **17** (1983), 582-590
- [65] M. Filippelli, F. Baldi, *Appl Organomet Chem* **7** (1993), 487-493
- [66] K. Beijer, A. Jernelöv, *Methylation of mercury in aquatic environments* in: J.O. Nriagu (Ed.), *The biogeochemistry of mercury in the environment*, Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam, New York, Oxford (1979), 203-210
- [67] G. Yarwood, H. Niki, *A critical review of available information on transformation pathways for mercury species in the atmospheric environment*, York University, Center for Atmospheric Chemistry, North York, Ontario, Canada (1990), 1-91
- [68] M.R. Winfrey, J.W.M. Rudd, *Environ Tox Chem* **9** (1990), 853-869
- [69] S.M. Callister, M.R. Winfrey, *Water Air Soil Poll* **29** (1986), 453-465
- [70] D.R. Wright, R.D. Hamilton, *Can J Fish Aquat Sci* **39** (1982), 1459-1466
- [71] G. Campeau, R. Bartha, *Appl and Env Microbiol* **48** (1984), 1203-1207
- [72] H. Hintelmann, R.D. Wilken, *Sci Tot Environ* **166** (1995), 1-10
- [73] H. Nagase, Y. Ose, T. Sato, T. Ishikawa, *Sci Total Environm* **24** (1982), 133-142
- [74] H. Nagase, Y. Ose, T. Sato, T. Ishikawa, *Sci Total Environm* **32** (1984), 147-156
- [75] H. Nagase, Y. Ose, T. Sato, M. Yamada, *Sci Total Environ* **53** (1986), 133-138
- [76] T.A. Jackson, *Appl Organ Chem* **3** (1989), 1-30
- [77] R.D. Rogers, *J Environ Qual* **6** (1977), 463-467
- [78] R.D. Rogers; *J Environ Qual* **5** (1976), 454-467
- [79] Ebinghaus R, *Aufnahme und Umwandlung von Quecksilber(II) und Methylquecksilberchlorid durch Schwebstoffbakterien und mikrobielle Biofilme - Untersuchungen*

- zum *Species-Verhalten des Quecksilbers in wäßrigen Systemen*, Dissertation Universität Hamburg (1991), GKSS 92/E/48
- [80] R. Ebinghaus, R.D. Wilken, *Appl. Organomet Chem* **7** (1993), 127-135
- [81] Y.K. Chau, P.T.S. Wong, C.A. Mojesky, A.J. Carty, *Appl Organomet Chem* **1** (1987), 235-239
- [82] G. Cerrate, M. Bernhard, J.H. Weber, *Appl Organomet Chem* **6** (1992), 587-595
- [83] W.J. Spranger, J.L. Spiragelli, J.M. Rose, H.M. Miller, *Science* **180** (1973), 192-193
- [84] L. Xun, N.E.R. Campbell, J.W.M. Rudd, *Can J Fish Aquat Sci* **44** (1987), 750-757
- [85] B.H. Belliveau, J.T. Trevors, *Appl Organomet Chem* **3** (1989), 283-294
- [86] T.P. Begley, A.E. Walts, C.T. Walsh, *Biochemistry* **25** (1986), 7192-7200
- [87] S. Silver, T.K. Misra, *Annu Rev Microbiol* **42** (1988), 717-743
- [88] R. Ebinghaus, *Untersuchungen zur Verflüchtigung von Quecksilber und quecksilberorganischen Verbindungen aus natürlichen Gewässern*, Diplomarbeit Universität Hamburg (1988)
- [89] R.K. Skogerboe, S.A. Wilson, *Anal Chem* **53** (1981), 228-232
- [90] J.J. Alberts, J.E. Schindler, R.W. Miller, D.E. Nutter, *Science* **184** (1974), 895-897
- [91] P. Sellers, C.A. Kelly, J.W.M. Rudd, A.R. MacHutchon, *Nature* **380** (1996), 694-697
- [92] B.D. Hall, R.A. Bodlay, R.J.P. Fudge, J.W.M. Rudd, D.M. Rosenberg, *Water Air Soil Poll* **100** (1997), 13-24
- [93] C.J. Watras, N.S. Bloom, *Limnol Oceanogr* **37** (1992), 1313-1318
- [94] R.P. Mason, J.R. Reinfelder, F.M.M. Morel, *Water Air Soil Poll* **80** (1995), 915-921
- [95] B. Lasorsa, S. Allen-Gil, *Water Air Soil Poll* **80** (1995), 905-913
- [96] R. Wagemann, E. Trebacz, R. Hunt, G. Boila, *Environ Toxicol Chem* **16** (1997), 1859-1866
- [97] D.R. Thompson, F.M. Stewart, R.W. Furness, *Mar Pollut Bull* **21** (1990), 339-342
- [98] R. Dietz, C.O. Nielsen, M.M. Hansen, C.T. Hansen, *Sci Tot Environ*, **95** (1990), 41-51
- [99] U. Harms, B. Luckas, W. Lorenzen, A. Montag, *Fresenius Z Anal Chem* **316** (1983), 600-603
- [100] M. Waldichuk, *Marine Pollution Bulletin* **21** (1990), 7
- [101] A. Pennacchinoni, R. Marchetti, G.F. Gaggino, *J Environ Qual* **5** (1976), 451-454
- [102] J.W. Huckabee, S.A. Janzen, B.G. Blaylock, *Trans Am Fish Soc* **107** (1978), 848-852
- [103] M. Meili, A. Iverfeld, L. Hakanson, *Water Air Soil Poll* **56** (1991), 439-453

-
- [104] M. Heekyoung Choi, J.J. Cech, M.C. Lagunas-Solar, *Environ Toxicol Chem* **17** (1998), 695-701
- [105] C.J. Cappon, *Water Air Soil Poll* **34** (1987), 353-361
- [106] J.O. Nriagu, *Nature* **338** (1989), 47-49
- [107] G. Tölg, I. Lorenz, *Chemie in unserer Zeit* **5** (1977), 150-156
- [108] W.F. Fitzgerald, R.P. Mason, *Biogeochemical Cycling of Mercury in the Marine Environment* in: A. Sigel, H. Sigel (Ed.), *Metal ions in biological systems, Volume 34, Mercury and its effects on environment and biology*, Marcel Dekker, New York, Basel, Hong Kong (1997), S. 53-111
- [109] W. Stumm, L. Keller, *Hemische Prozesse in der Umwelt - Die Bedeutung der Spezierung für die chemische Dynamik der Metalle in Gewässer, Böden und Atmosphäre* in: E. Merian (Ed.), *Metalle in der Umwelt*, Verlag Chemie, Weinheim (1984)
- [110] P.J. Craig, P.A. Moreton, *Mar Poll Bull* **14** (1983), 408-411
- [111] W.F. Fitzgerald, *Cycling of mercury between the atmosphere and oceans* in: P. Buat-Ménard (Ed.), *The role of air-sea exchange in geochemical cycling*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (1986), 363-408
- [112] Z.F. Xiao, J. Munthe, W.H. Schroeder, O. Lindquist, *Tellus* **43B** (1991), 267-279
- [113] H. Borg, K. Johansson, *Water Air Soil Poll* **47** (1989), 427-440
- [114] G. Mierle, *Environ Tox Chem* **9** (1990), 843-851
- [115] K.H. Kim, S.E. Lindberg, *Water Air Soil Poll* **80** (1995), 1059-1068
- [116] K.H. Kim, S.E. Lindberg, T.P. Meyers, *Atmos Environ* **29** (1995), 267-282
- [117] S.E. Lindberg, K.H. Kim, T.P. Meyers, J.G. Owens, *Environ Sci Technol* **28** (1995), 126-135
- [118] D. Wallschläger, *Speziesanalytische Untersuchungen zur Abschätzung des Remobilisierungspotentials von Quecksilber aus kontaminierten Elbauen*, Dissertation Universität Bremen (1996), GKSS96/E/64
- [119] D. Wallschläger, H. Hintelmann, R.D. Evans, R.D. Wilken, *Water Air Soil Poll* **80** (1995), 1325-1329
- [120] G. Kaiser, G. Tölg, Mercury in: O. Hutinger, *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 3 Teil A, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1980)
- [121] V. Desauziers, N. Castre, P. Le Cloirec, *Environ Technol* **18** (1997), 1009-1018
- [122] R.D. Wilken, H. Hintelmann, *Water Air Soil Poll* **56** (1991), 427-437

- [123] S. Rekolainen, M. Verta, A. Liehu, *Vesientutkimuslaitoksen Julkaisujy Vesihallitus 65* (1986), 11-20
- [124] R.G. Rada, J.G. Wiener, M.R. Winfrey, D.E. Powell, *Arch Environ Contam Toxicol 18* (1989), 175-181
- [125] R.D. Evans, *Arch Environ Contam Toxicol 15* (1986), 505-512
- [126] T.A. Jackson, G. Kipphut, R.H. Hesslein, D.W. Schindler, *Can J Fish Aquat Sci 37* (1989), 387-402
- [127] S.E. Lindberg, A.W. Andrenen, R.C. Harriss, *Geochemistry of mercury in the estuarine environment*; in: L.E. Cronin (Ed.), *Estuarine research, I: Chemistry, biology in the estuarine system*, Academic Press, New York, San Francisco, London (1975), 64-107
- [128] W.O. Nelson, P.G.C. Campbell, *Environ Poll 71* (1991), 91-130
- [129] E.A. Henry, L.J. Dodge-Murphy, G.N. Bigham, S.M. Klein, C.C. Gilmour, *Water Air Soil Pollut 80* (1995), 509-518
- [130] F. Slemr, G. Schuster, W. Seiler, *J Atmos Chem 3* (1985), 407-434
- [131] W.H. Schroeder, R. Jackson, *Chemosphere 13* (1984), 1041-1051
- [132] J. Feldmann, R. Grumping, A.V. Hirner, *Fresenius J Anal Chem 350* (1994), 228-234
- [133] O. Lindquist, *Waste Management and Research 4* (1986), 35-44
- [134] S.E. Lindberg, R.R. Turner, T.P. Meyers, G.E. Taylor, W.H. Schroeder, *Water Air Soil Poll 56* (1991), 577-594
- [135] A. Iverfeld, *Water Air Soil Poll 56* (1991), 251-265
- [136] F. Slemr, W. Seiler, G. Schuster, *J Geophys Res 86* (1981), 1159-1166
- [137] F. Slemr, G. Schuster, W. Seiler, *J Atmos Chem 3* (1985), 407-434
- [138] *Umwelt- und Gesundheitskriterien für Quecksilber*, Umwelt-Bundesamt, Berichte 5/80 (1980), Erich Schmidt Verlag Berlin
- [139] M. Schintu, T. Kauri, A. Kudo, *Waters Res 23* (1989), 699-704
- [140] K. Minagawa, Y. Takizawa, *Anal Chim Acta 115* (1980), 103-110
- [141] R.P. Mason, W.F. Fitzgerald, *Nature 347* (1990), 457-459
- [142] N.S. Bloom, C.J. Watras, *Sci Total Environ 87/88* (1989), 199-207
- [143] W.F. Fitzgerald, *Distribution of mercury in natural waters* in: J.O. Nriagu (Ed.), *The biogeochemistry of mercury in the environment*, Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam, New York, Oxford (1979), 161-173
- [144] R.P. Mason, K.R. Rolfhus, W.F. Fitzgerald, *Water Air Soil Poll 80* (1995), 665-677

-
- [145] H. Hintelmann, M. Hempel, R.D. Wilken, *Environ Sci Technol* **29** (1995), 1845-1850
- [146] K. Sumino, *Kobe J Med Sci* **14** (1968), 115-130
- [147] R.G. Zepp, N.L. Wolfe, J.A. Gordan, *Chemosphere* **3** (1973), 93-99
- [148] A. Andersson, *Mercury in Soils* in J.O. Nriagu (Ed.), *The biogeochemistry of mercury in the environment*, Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam, New York, Oxford (1979), 79-112
- [149] A. Tremblay, M. Lucotte, D. Rowan, *Water Air Soil Poll* **80** (1995), 961-970
- [150] E. Steinnes, *Mercury* in: B.J. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils*, J. Wiley, New York (1990), 222-235
- [151] A. Hess, *Verteilung, Mobilität und Verfügbarkeit von Quecksilber in Böden und Sedimenten am Beispiel zweier hochbelasteter Industriestandorte*, Heidelberger Geowissenschaftliche Abhandlungen **71** (1993)
- [152] R.D. Wilken, D. Wallschläger, *The Elbe River, A Special Example for a European River Contaminated Heavily with Mercury* in: W. Baeyens (Ed.), *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*, Kluwer Academic Publishers (1996), 317-328
- [153] H. Hintelmann, R.D. Wilken, *Vom Wasser* **82** (1994), 163-173
- [154] M.D.K. Abo-Rady, *Fresenius Z Anal Chem* **299** (1979), 187-189
- [155] N.S. Bloom, E.A. Crecelius, *Mar Chem* **14** (1983), 49-59
- [156] A. Iverfeldt, *Mar Chem* **23** (1988), 441-456
- [157] L. Ping, P.K. Dasgupta, *Anal Chem* **61** (1989), 1230-1235
- [158] R. Ahmed, K. May, M. Stoeppler, *Fresenius Z Anal Chem* **326** (1987), 510-516
- [159] I.K. Iskandar, J.K. Syers, L.W. Keeney, D.R. Gilmour, *Analyst* **97** (1972), 388-393
- [160] L.W. Jacobs, D.R. Keeney, *J Environ Qual* **3** (1974), 121-126
- [161] S.B. Adeloju, H.S. Dhindsa, R.K. Tandon, *Anal Chim Acta* **285** (1994), 359-364
- [162] A.A. Kriger, R.R. Turner, *Water Air Soil Poll* **80** (1995), 1295-1304
- [163] S. Landi, F. Fagioli, C. Locatelli, R. Vecchiotti, *Analyst* **115** (1990), 173-177
- [164] A. Kuldvere, *Analyst* **115** (1990), 559-562
- [165] M. Horvat, V. Lupsina, B. Pihlar, *Anal Chim Acta* **243** (1991), 1-79
- [166] K. May, M. Stoeppler, *Fresenius Z Anal Chem* **317** (1984), 248-251
- [167] S.Y. LamLeung, V.K.W. Cheng, Y.W. Lam, *Analyst* **116** (1991), 957-959

- [168] T.H. Nguyen, J. Boman, M. Leermakers, W. Baeyens, *Fresenius J Anal Chem* **360** (1998), 199-204
- [169] B. Welz, *Atom-Absorptions-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim (1983)
- [170] S. Padberg, *Quecksilber im terrestrischen Ökosystem*, Dissertation Universität Tübingen (1991)
- [171] R.S. Daniels, D.C. Wigfield, *Sci Total Environ* **89** (1989), 337-339
- [172] L. Magos, *Analyst* **96** (1971), 847-853
- [173] R.S. Daniels, D.C. Wigfield, *Sci Total Environ* **89** (1989), 325-329
- [174] H. Mizunuma, H. Morita, H. Sakurai, S. Shimomuras, *Jpn Analyst*, **28** (1979), 695-699
- [175] E. Munaf, T. Takeuchi, D. Ishii, H. Haraguchi, *Anal Sci* **7** (1991), 605-609
- [176] U. Harms, B. Luckas, *Fortschritte in der atomstrekrometrischen Spurenanalytik I* (1984), 421-429
- [177] V.I. Muscat, T.J. Vickers, A. Andren, *Anal Chem* **44** (1972), 218-221
- [178] G.F. Kirkbright, T.S. West, *Chemistry in Britain* **8** (1972), 428-435
- [179] L. Ebdon, J.R. Wilkinson, *Anal Chim Acta* **128** (1981), 45-55
- [180] L. Ebdon, J.R. Wilkinson, K.W. Jackson, *Analyst* **107** (1982), 269-275
- [181] L. Ebdon, W.T. Corns, P.B. Stockwell, P.M. Stockwell, *J Auto Chem* **11** (1989), 247-253
- [182] A. Urba, K. Kvietkus, J. Sakalys, Z. Xiao, O. Lindquist, *Water Air Soil Poll* **80** (1995), 1305-1309
- [183] T. Nakahara, T. Tanaka, S. Musha, *Bull Chem Soc Jpn* **51** (1978), 2020-2024
- [184] I.S. Krull, D.S. Bushee, R.G. Schleicher, S.B. Smith, *Analyst* **III** (1986), 345-349
- [185] V. Siemens, T. Harju, T. Laitinen, K. Larjava, J.A.C. Broekaert, *Fresenius Z Anal Chem* **351** (1995), 11-18
- [186] D. Kollotzek, D. Oechsle, G. Kaiser, P. Tschöpel, G. Tölg, *Fresenius Z Anal Chem* **318** (1984), 485-489
- [187] C. Suzuki, J. Yoshinaga, M. Morita, *Anal Sci* **7** (1991), 997-1000
- [188] H. Hintelmann, R.D. Evans, J.Y. Villeneuve, *J Anal Atom Spectrosc* **10** (1995), 619-624
- [189] A. Prange, H. Schwenke, *Trace element analysis using Total Refection X-ray Fluorescence spectrometry*; in: C.S. Barrett (Ed.), *Advances in X-ray analysis* **35** (1992), Plenum Press, New York, 899-923

-
- [190] P. Horowitz, M. Aronson, L. Grodzins, W. Ladd, J. Ryan, G. Merriam, C. Lechene, *Science* **194** (1976), 1162-1165
- [191] I. Drabaek, V. Carlsen, *Int J Environ Anal Chem* **17** (1984), 232-239
- [192] R. Niedergesäß, C. Schnier, R. Pepelnik, *J Radioanal Nucl Chem* **168** (1993), 317-328
- [193] R.J. Baltisberger, C.L. Knudson, *Anal Chem* **47** (1975), 1402-1406
- [194] H. Pinstock, F. Umland, *Fresenius Z Anal Chem* **320** (1985), 237-240
- [195] H. Hermon, M. Roth, M. Schieber, J. Shamir, *Vibrational Spectrosc* **2** (1991), 155-159
- [196] T.R. Zacharewski, E.A. Cherniak, W.H. Schroeder, *Atmos Environ* **21** (1987), 2327-2332
- [197] N.W. Revis, T.R. Osborne, D. Sedgley, A. King, *Analyst* **114** (1989), 823-825
- [198] N.W. Revis, T.R. Osborne, D. Holdsworth, C. Hadden, *Water Air Soil Poll* **45** (1989), 105-113
- [199] R.P. Gambrell, R.A. Khalid, W.H. Patrick, *Environ Sci Technol* **14** (1980), 431-436
- [200] R.T. Di Giulio, E.A. Ryan, *Water Air Soil Poll* **33** (1987), 205-219
- [201] T.A. Jackson, *Appl Organomet Chem* **3** (1989), 1-30
- [202] C.C. Windmüller, R.D. Wilken, W.F. Jardim, *Water Air Soil Poll* **90** (1996), 1-18
- [203] J. Feldmann, R. Grümping, A.V. Hirner, *Fresenius Z Anal Chem* **350** (1994), 228-234
- [204] L. Liang, M. Hovart, N.S. Bloom, *Talanta* **41** (1994), 371-379
- [205] G. Westöö, *Acta Chem Scand* **21** (1967), 1790-1800
- [206] G. Westöö, *Acta Chem Scand* **22** (1968), 2277-2280
- [207] K. Sumino, *Kobe J Med Sci* **14** (1968), 115-130
- [208] K. Sumino, *Kobe J Med Sci* **14** (1968), 131-148
- [209] J.F. Uthe, *Determination of Total and Organic Mercury Levels in Fish Tissue* in: B. Westley (Ed.), *The Proceedings of the Int Symp Identification Meas Environm. Poll.* (1971), 207-212
- [210] J.G. Gonzalez, R.T. Ross, *Anal Lett* **5** (1972), 683-694
- [211] S.C. Hight, *J. Assoc Anal Chem* **70** (1987), 667-672
- [212] M.K. Donais, P.C. Uden, M.M. Schantz, S.A. Wise, *Anal Chem* **68** (1996), 3859-3866
- [213] M. Horwath, A.R. Byrne, K. May, *Talanta* **37** (1990), 207-212
- [214] W.A. MacCrehan, R.A. Durst, *Anal Chem* **50** (1978), 2108-2111
- [215] C.J. Cappon, J.C. Smith, *Bull Env Contam Toxicol* **19** (1978), 600-607
- [216] A.A. Steven, E.A. Robertson, *Arch Environ Cont and Toxic* **2** (1974), 266-274

- [217] K. May, K.Reisinger, B. Torres, M. Stoepler, *Fresenius Z Anal Chem* **320** (1985), 626
- [218] K. May, K.Reisinger, M. Stoepler, *Toxicol Environ Chem* **13** (1987), 153-159
- [219] G.E. Millward, A. Bihan, *Water Res* **12** (1978), 979-984
- [220] H. Emteborg, D.C. Baxter, W. Frech, *Analyst* **118** (1993), 1007-1013
- [221] M.L. Schafer, U. Rhea, J.T. Peeler, C.H. Hamilton, J.E. Campbell, *J Agric Food Chem* **23** (1975), 1079-1083
- [222] R.H. Atallah, D.A. Kalman, *J Anal Toxicol* **17** (1993), 87-92
- [223] R. Fischer, S. Rapsomanikis, M.O. Andreae, *Anal Chem* **65** (1993), 763-766
- [224] S. Rapsomanikis, P.J. Craig, *Anal Chim Acta* **248** (1991), 563-567
- [225] N. Bloom, W.F. Fitzgerald, *Anal Chim Acta* **108** (1988), 151-161
- [226] E. Jantzen, A. Prange, *Fresenius J Anal Chem* **353** (1995), 28-33
- [227] V. Minganti, R. Capelli, R. De Pellegrini, *Fresenius Z Anal Chem* **351** (1995), 471-477
- [228] G. Hu, X. Wang, Y. Wang, X. Chen, L. Jia, *Anal Let* **30** (1997), 2579-2594
- [229] E. Bulska, H. Emteborg. D.C. Baxter, W. Frech, D. Ellingsen, Y. Thomassen, *Analyst* **117** (1992), 657-663
- [230] R. Puk, J.H. Weber, *Anal Chim Acta* **292** (1994), 175-183
- [231] P.J. Craig, D. Mennie, N. Ostah, O.F.X. Donard, F. Martin, *Analyst* **117** (1992), 823-824
- [232] N.S. Bloom, *Can J Fish Aquat Sci* **46** (1989), 1131-1140
- [233] M. Horvat, K. May, M. Stoepler, A.R. Byrne, *Appl Organomet Chem* **2** (1988), 515-524
- [234] M. Horvat, N.S. Bloom, L. Liang, *Anal Chim Acta* **281** (1993), 135-152
- [235] M. Horvat, N.S. Bloom, L. Liang, *Anal Chim Acta* **282** (1993), 153-168
- [236] N.S. Bloom, E. Geest, *Water Air Soil Poll* **80** (1995), 1319-1323
- [237] R. Falter, G. Ilgen, *Fresenius J Anal Chem* **358** (1997), 401-406
- [238] R. Eiden, R. Falter, B. Augustin-Castro, H.F. Schöler, *Fresenius Z Anal Chem* **357** (1997), 439-441
- [239] C. Bowles, S.C. Apte, *Anal Chem* **70** (1998), 395-399
- [240] N.S. Bloom, J.A. Colman, L. Barber, *Fresenius J Anal Chem* **358** (1997), 371-377
- [241] H. Hintelmann, R. Falter, G. Ilgen, R.D. Evans, *Fresenius J Anal Chem* **358** (1997), 363-370

-
- [242] C. Udelnow, R. Rautschke, *Z Chem* **26** (1986), 297-298
- [243] J.A. Ealy, W.D. Shults, J.A. Dean, *Anal Chim Acta*, **64** (1973), 235-241
- [244] W. Langseth, *Anal Chim Acta* **185** (1986), 249-258
- [245] R. Falter, H.F. Schöler, *Fresenius Z Anal Chem* **353** (1995), 34-38
- [246] A. Kudo, H. Nagase, Y. Ose, *Water Res* **16** (1982), 1011-1015
- [247] H. Potgeter, *Analyse von Quecksilberorganika in Sedimenten*, Diplomarbeit Universität Hamburg (1994)
- [248] M.D. Luque de Castro, M. Valcarcel, M.T. Tena, *Analytical Supercritical Fluid Extraction*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1994)
- [249] S.B. Hawthorne, *Anal Chem* **62** (1990), 633-642
- [250] B. Wenclawiak, *Analysis with Supercritical Fluids: Extraction and Chromatography*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1992)
- [251] M.A. McHugh, V.J. Krakonis, *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*, Butterworths, Boston Massachusetts (1986)
- [252] J.L. Hedrick, L.J. Mulcahey, L.T. Taylor, *Microchim Acta* **108** (1992), 115-132
- [253] G. Schwedt, *Analytische Chemie*, VCH-Verlag, Weinheim (1995)
- [254] S.B. Hawthorne, D.J. Miller, *Anal Chem* **59** (1987), 1705
- [255] X. Lou, *J Chromatogr A* **750** (1996), 215-226
- [256] J.J. Langenfeld S.B. Hawthorne, D.J. Miller, J. Pawliszyn, *Anal Chem* **66** (1994), 909-916
- [257] J.S. Ho, P.H. Tang, *J Chromatogr Sci* **30** (1992), 344-350
- [258] J.W. Wills, H.H. Hill, *J Chromatogr Sci* **31** (1993), 6-12
- [259] K.M. Dooley, *Environ Prog* **9** (1990), 197-203
- [260] D. Sterzenbach, *Entwicklung eines Analysenverfahrens zur Bestimmung von chlorierten Kohlenwasserstoffen in marinen Sedimenten und Schwebstoffen unter besonderer Berücksichtigung der überkritischen Fluidextraktion*, Dissertation Gesamthochschule Siegen (1996)
- [261] B.O. Brady, C.P.C. Kao, D.M. Dooley, F.C. Knopf, R.P. Gambrell, *Ind Eng Chem Res* **26** (1987), 261
- [262] C.A. Thomson, D.J. Chesney, *Anal Chem* **64** (1992), 848
- [263] R. Hengstmann, R. Hamann, H. Weber, A. Kettrup, *Fresenius Z Anal Chem* **335** (1989), 982

- [264] M. Johansson, T. Berglöf, D.C. Baxter, W. Frech, *Analyst* **120** (1995), 755
- [265] J. Dachs, R. Alzaga, J.M. Bayona, P. Quevauviller, *Anal Chim Acta* **286** (1994), 319
- [266] C. Yong, R. Alzaga, J.M. Bayona, *Anal Chem* **66** (1994), 1161
- [267] Y. Liu, V. Lopez-Avila, M. Alcaraz, W.F. Becket, *Anal Chem* **66** (1994), 3788
- [268] Y. K. Chau, F. Yang, M. Brown, *Anal Chim Acta* **304** (1995), 85
- [269] M. Stocker, *Entwicklung und Anwendung eines Verfahrens zur Speziation von Metallorganen in Sedimenten des Muldesystems mit Hilfe eines gekoppelten GC/AAS-Systems*, Dissertation Universität Hamburg (1996)
- [270] C.M. Wai, Y. Lin, R. Brauer, S. Wang, W.F. Beckert, *Talanta* **40** (1993), 1325-1330
- [271] S. Wang, S. Elshani, C.M. Wai, *Anal Chem* **67** (1995), 919- 923
- [272] R. Cela-Torrijos, M. Miguéns-Rodríguez, A.M. Carro-Díaz, R.A. Lorenzo-Ferreira, *J Chromatogr A* **750** (1996), 191-199
- [273] W. Holak, *Journal of AOAC International* **78** (1995), 1124-1125
- [274] S. Wang, C.M. Wai, *Environ Sci Technol* **30** (1996), 3111-3114
- [275] H. Emteborg, E. Björklund, F. Ödman, L. Karlsson, L. Mathiasson, W. Frech, D.C. Baxter, *Analyst* **121** (1996), 19-29
- [276] B. Anders, *Neuartige Extraktionen zur Abtrennung quecksilberorganischer Verbindungen aus Sedimenten*, Diplomarbeit Universität Hamburg (1997)
- [277] B.E. Richter, J.L. Ezzell, D. Felix, K.A. Roberts, D.W. Later, *Am Lab* (1995) Nr.2, 24-28
- [278] F. Höfler, J.L. Ezzell, B.E. Richter, *LaborPraxis* (1995), Nr. ¾, 62-67
- [279] Frank Höfler (Firma DIONEX), *persönliche Mitteilung* (1996)
- [280] E. Bailey, A.G.F. Brooks, *Microchim Acta* **109** (1992), 121-123
- [281] M.A. Pokras, C. Hanley, Z. Gordon, *Environ Tox Chem* **17** (1998), 202-204
- [282] A.M. Caricchia, G. Minervini, P. Soldati, S. Chiavarini, C. Ubaldi, R. Morabito, *Microchemical Journal* **55** (1997), 44-55
- [283] F. Frimmel, H.A. Winkler, *Vom Wasser* **45** (1975), 285-298
- [284] S. Yamaguchi, N. Shimojo, K.I. Sano, T. Fujishima, *Sci Total Environ* **27** (1983), 53-58
- [285] G. Hu, X. Wang, Y. Wang, X. Chen, L. Jia, *Anal Lett* **30** (1997), 2579-2594
- [286] H. Hintelmann, R.D. Evans, *Fresenius Z Anal Chem* **358** (1997), 378-385

-
- [287] H. Hintelmann, R.D. Evans, J.Y. Villeneuve, *J Anal Atom Spectrom* **10** (1995), 619-624
- [288] A. Prange, E. Jantzen, *J Anal At Spectrom* **10** (1995), 105-109
- [289] J. Gui-bin, N. Zhe-ming, W. Shun-rong, H. Heng-bin, *J Anal At Spectrom* **4** (1989), 315-318
- [290] U. Harms, *Microchim Acta* **109** (1992), 131-132
- [291] R.D. Wilken, *Fresenius Z Anal Chem* **342** (1992), 795-801
- [292] A. Alli, R. Jaffé, R. Jones, *J High Resolut Chromatogr* **17** (1994), 745-748
- [293] P. Lansens, C. Meuleman, C. Casais Laino, W. Baeyens, *Appl Organomet Chem* **7** (1993), 45-51
- [294] D.S. Ballantine, W.H. Zoller, *Anal Chem* **56** (1984), 1288-1293
- [295] J.A. Rodriguez-Vaquez, *Talanta* **25** (1977), 299-310
- [296] J.E. O'Reilly, *J Chromatogr* **238** (1982), 433-444
- [297] E. Rubí, R.A. Lorenzo, C. Casais, A.M. Carro, R. Cela, *J Chromatogr* **605** (1992), 69-80
- [298] R.A. Lorenzo, *J Assoc Off Anal Chem* **70** (1993), 608-614
- [299] R.C. Dressman, *J Chrom Sci* **10** (1972), 472-475
- [300] M. Hempel, H. Hintelmann, R.D. Wilken, *Analyst* **117** (1992), 669-672
- [301] H. Hintelmann, R.D. Wilken, *Appl Organomet Chem* **7** (1993), 1-8
- [302] F. Palmisano, .G. Zambonin, N. Cardellicchio, *Fresenius J Anal Chem* **346** (1993), 648-652
- [303] S.C. Shum, H. Pang, R.S. Houk, *Anal Chem* **64** (1992), 2444-2450
- [304] C.H. Gast, J.C. Kraak, *Intern J Environ Anal Chem* **6** (1979), 297-312
- [305] L. Ebdon, J.I. Garcia Alonso, S. Hill, A. Hopkins, *J Anal At Spectrom* **3** (1988), 395-399
- [306] W. Langseth, *Anal Chim Acta* **185** (1986), 249-258
- [307] W. Langseth, *Fresenius Z Anal Chem* **325** (1986), 267-271
- [308] R. Falter, H.F. Schöler, *Fresenius Z Anal Chem* **354** (1996), 492-493
- [309] R. Falter, H.F. Schöler, *Fresenius Z Anal Chem* **348** (1994), 253-254
- [310] W.A. ManCrehan, R.A. Durst, *Anal Chem* **50** (1978), 2108-2111
- [311] O. Evans, G.D. McKee, *Analyst* **113** (1988), 243-246
- [312] W. Holak, *J Assoc Off Anal Chem* **72** (1989), 926-930

- [313] R. Falter, H.F. Schöler, *J Chromatogr A* **675** (1994), 253-256
- [314] R. Falter, *Quecksilber in Ökosystemen - Bestimmung von organischen Quecksilberspecies mit einer neuentwickelten HPLC-Methode*, Dissertation Universität Heidelberg (1996)
- [315] R. Eiden, R. Falter, B. Augustin-Castro, H.F. Schöler, *Fresenius J Anal Chem* **357** (1997), 439-441
- [316] Kollotzek, D. Oechsle, G. Kaiser, P. Tschöpel, G. Tölg, *Fresenius Z Anal Chem* **318** (1984), 485-489
- [317] I.S. Krull, D.E. Bushee, R.G. Schleicher, S.B. Smith, *Analyst* **111** (1986), 345-349
- [318] AP. Bruins, *trends in analytical chemistry* **13** (1994), 37-43
- [319] Perkin-Elmer Sciex Instruments, *The API Book*, 2. Auflage (1994)
- [320] R. Falter, H.F. Schöler, *Fresenius J Anal Chem* **353** (1995), 34-38
- [321] R. Falter, G. Ilgen, *Fresenius Z Anal Chem* **358** (1997), 401-406
- [322] J.O.G. Tatton, P.J. Wagstaffe, *J Chromatogr* **44** (1969), 284-289
- [323] P. Rubischung, H.J. Tobschall, *Chem Erde* **39** (1980), 239-275
- [324] A. Kudo, H. Nagase, Y. Ose, *Water Res* **16** (1982), 1011-1015
- [325] C. Sarzanini, G. Sacchero, M. Aceto, O. Abollino, E. Mentasti, *Anal Chim Acta* **284** (1994), 661-667
- [326] S. Hardy, P. Jones, *J Chromatogr A* **791** (1997), 333-338
- [327] M.L. Lee, K.E. Markides, *Analytical Fluid Chromatography and Extraction*, Chromatography Conferences, Inc., Provo, Utah (1990)
- [328] E. Klesper, S. Küppers, *Chromatographie mit überkritischen dichten mobilen Phasen (SFC)*, Analytiker Taschenbuch, Band 11 (1993), 63-111
- [329] T.L. Chester, J.D. Pinkston, D.E. Raynie, *Anal Chem* **64** (1992), 153-170
- [330] J.M. Carey, N.P. Vela, J.A. Caruso, *J Anal At Spectrom* **7** (1992), 1173-1181
- [331] M.W. Raynor, A.A: Clifford, K.D. Bartle, C. Reyner, A. Williams, B.W. Cook, *J Microcol Sep* **1** (1989), 101
- [332] M.W. Raynor, G.F. Shilstone, K.D. Bartle, A.A: Clifford, M. Cleary, B.W. Cook, *J. High Resolut Chromatogr* **12** (1989), 300
- [333] W. Gottwald, *RP-HPLC für Anwender*, VCH-Verlag Weinheim (1993)

-
- [334] A. Giorgetti, N. Pericles, H.M. Widmer, K. Anton, P. Daetwyler, *J Chromatogr Sci* **27** (1989), 318
- [335] M. Ashraf-Khorassani, J.M. Levy, *Chromatographia* **40** (1995), 78-84
- [336] O. Gyllenhaal, J. Vessman, *J Chromatogr* **628** (1993), 275-281
- [337] J.A. Blackwell, R.W. Stringham, *Anal Chem* **69** (1997), 409-415
- [338] K. Anton, N. Periclès, S.M. Fields, H.M. Widmer, *Chromatographia* **26** (1988), 224-228
- [339] E.S. Francis, M.L. Lee, B.E. Richter, *J Microcol Sep* **6** (1994), 449
- [340] E. Ibanez, W. Li, A. Malik, M.L. Lee, *J High Resol Chromatogr* **18** (1995), 559-563
- [341] T. Görner, G. Fuchs, M. Perrut, *J Supercritical Fluids* **8** (1995), 66-70
- [342] D. Pyo, D. Ju, *Analyst* **118** (1993), 253-255
- [343] D. Pyo, H. Hwang, *Anal Chim Acta* **280** (1993), 103-109
- [344] Y. Wang, J.W. Carnahan, *Anal Chem* **65** (1993), 3290-3294
- [345] A. Amine, C. Cremisini, G. Palleschi, *Mikrochim Acta* **121** (1995), 182-190
- [346] K. Doerffel, *Statistik in der analytischen Chemie*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 5. Auflage(1990)
- [347] W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert, *Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie*, VCH-Verlag Weinheim (1992)
- [348] F.E. Grubbs, G. Beck, *Technometrics* **14** (1972), 847-854
- [349] H. Streuli, *Fresenius Z Anal Chem* **303** (1980), 406-408
- [350] Dean R.B., Dixon W.J., *Anal. Chem.* **23** (1951), 636-639
- [351] R. Dumarey, E. Temmerman, R. Dams, J. Hoste, *Anal Chim Acta* **170** (1985), 337-340
- [352] Landot-Börnstein, 6.Auflage, Band 1 Teil 2, 1951, Springer Verlag, S. 30
- [353] R.R. Hentz, M. Burton, *J Am Chem Soc* **73** (1951), 532-536
- [354] G. Porter, F.J. Weight, *Trans Faraday Soc* **51** (1955), 1469-1474
- [355] G. Porter, E. Strachan, *Trans Faraday Soc* **54** (1958), 1595-1604
- [356] P.A. Peaden, M.L. Lee, *J. Chromatogr.* **259** (1983), 1
- [357] M.L. Lee, B. Xu, E.C. Huang, N.M. Djordjevic, H-C.K. Chang, K.E. Markides, *J Microcol. Sep.* **1** (1989), 7
- [358] DIN 32 645, Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze (1991)
- [359] Hartley, Pritchard, H.A. Skinner, *Trans Faraday Soc* **47** (1951), 254
- [360] C.L. Chernick, H.A. Skinner, I. Wadsö, *Trans Faraday Soc* **52** (1956), 1088-1093

- [361] L.F. Sytsma, R.J. Kline, *J Organomet Chem* **54** (1973), 15-21
- [362] K. Becker, *LABO-Trend (Juni 1995)*, 42-44
- [363] P. Manninen, M.L. Riekkola, *J High Resol Chromatogr* **14** (1991), 210-211
- [364] J. B. Honeycutt, J. M. Riddle, *J. Amer. Chem. Soc.* **83** (1961), 369-373
- [365] A.L. Blilie, T. Greibrook, *Anal. Chem.* **57** (1985), 2239
- [366] Dr. Höfler, Firma DIONEX, *persönliche Mitteilung* (1996)
- [367] H. Hintelmann, *Zur Analytik von Bindungsformen des Quecksilbers in Elbsedimenten*, Diplomarbeit Universität Hamburg (1989)
- [368] *Stability Constants. Section I: Inorganic Ligands, Special Publication No. 17*, The Chemical Society, London (1964), 226
- [369] M. Windholz, *The Merck Index, 9. Edition*, Merck & Co Rahway (1976)
- [370] E. Helios Rybicka, M. Strebonska, M. Protasowicki, L. Proprawski, *Distribution and Fate of Heavy Metals in the Flood 1997 Sediments of Upper Odra River in Poland*, 1. Internation Odra Research Conference, Kroków (1998)
- [371] C.R. Yonker, R.D. Smith, *J Chromatogr* **361** (1986), 25-32
- [372] D.E. Raynie, S.M. Fields, N.M. Djordjevic, K.E. Markides, M.L. Lee, *J High Resolut Chromatogr Chromatogr Commun* **12** (1989), 493
- [373] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Auflage, Quecksilber, Teil A, Lieferung 2, VCH-Verlag Weinheim (1962), 783-794
- [374] H. Hintelmann, R.D. Wilken, *Vom Wasser* **82** (1994), 163-173
- [375] Internationale Kommission zum Schutz der Elbe, *Zahlentafeln der physikalischen, chemischen und biologischen Parameter des Internationalen Meßprogramms der IKSE* (1996)
- [376] 1. Zwischenbericht des Internationalen Oderprojekts (1998)
- [377] U. Welzbacher, *Neue Datenblätter für gefährliche Arbeitsstoffe nach der Gefahrstoffverordnung*, WEKA-Fachverlag für technische Führungskräfte (1994)
- [378] G. Sorbe, *Sicherheitstechnische Kenndaten, Gefahrenindex chemischer Stoffe*, 44. Ergänzungslieferung 3/95, ecomed Verlagsgesellschaft, Landsberg (1995)
- [379] Kühn, Birett, *Merkblätter Gefährliche Arbeitsstoffe*, 107. Ergänzungslieferung 5/98, ecomed Verlagsgesellschaft, Landsberg (1998)
- [380] E. Schulek, K. Burger, *Talanta* **1** (1958), 219-223
- [381] H.C. Brown, *J Amer Chem Soc* **76** (1945), 374-378

[382] J.B. Honeycutt, J.M. Riddle, *J Amer Chem Soc* **83** (1961), 369-373

Lebenslauf

Zur Person

Name	Heiko Potgeter
Anschrift	Heußweg 10, 20257 Hamburg
Telefon	(040) 407696
geboren am	31.03.1968 in Nordhorn/Niedersachsen
Familienstand	verheiratet, eine Tochter (21.06.1994), ein Sohn (4.2.1998)
Ehefrau	Heidi Meyer-Potgeter, Pharmazeutisch Technische Assistentin

Schulbildung

Grundschule am Roggenkamp in Nordhorn	1974-1978
Gymnasium Nordhorn	1978-1987
Schulabschluß	Allgemeine Hochschulreife

Bundeswehr

Ableistung der Wehrpflicht (erhaltene Auszeichnung: Ehrenmedaille der Bundeswehr)	Juli 1987 - September 1988
--	----------------------------

Hochschulausbildung an der Universität Hamburg

Fachrichtung: Chemie/Diplom	Oktober 1988 - Juni 1994
Diplomvorprüfung	Dezember 1990
Diplomhauptprüfung	Juni/Juli 1993
Diplomarbeit: „Analyse von Quecksilberorganika in Sedimenten“	September 1993 - Juni 1994
Hochschulabschluß	Diplom-Chemiker
Promotionsstudium	Juli 1994 - September 1998

Berufstätigkeit

Wissenschaftlicher Mitarbeiter im BMBF-Fördervorhaben „Species-analytik in Wasser und Sedimenten“	Juli 1994 - September 1996
Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg (Praktikumsassistent)	Oktober 1996 - September 1997
Wissenschaftlicher Mitarbeiter im BMBF-Fördervorhaben „Entwicklung geochemischer Methoden zur naturnahen Schadstoffdemobilisierung“	seit Oktober 1997 (befristet bis Dezember 1998)
Lehrbeauftragter für die Lehrveranstaltung „Anleitung zur Durchführung chemischer Schulversuche I und II“	seit Oktober 1994

Publikationsliste

Veröffentlichung in Zeitschriften

A. Knöchel, H. Potgeter, *Interfacing supercritical fluid chromatography with atomic fluorescence spectrometry for the determination of organomercury compounds*, Journal of Chromatography A **786** (1997) 188-193

Posterbeiträge

- A. Knöchel, H. Potgeter: *Entwicklung einer SFC-AFS-Kopplung zur Bestimmung von quecksilberorganischen Verbindungen* (Präsentiert auf der „Analytica Conference 1996“ vom 23.04. bis 26.04.1996 in München)
- H. Potgeter, J. Alfaro, K. Behrens, M. Haurand, A. Knöchel, A. Meyer, P. Beuge, W. Klemm, A. Kluge, R. Stark: *Untersuchungen zur Schwermetallmobilität im Muldesystem* (Präsentiert auf der Tagung „Umwelt und Chemie“ vom 07.10. bis 10.10.1996 in Ulm)
- H. Potgeter, J. Alfaro, K. Behrens, M. Haurand, A. Knöchel, A. Meyer, P. Beuge, W. Klemm, A. Kluge, R. Stark: *Die Schwermetallverteilung im Muldesystem* (Präsentiert auf der Tagung „Umwelt und Chemie“ vom 07.10. bis 10.10.1996 in Ulm)
- K. Behrens, A. Knöchel, H. Potgeter: *Untersuchung einer Arsenanomalie im Elbsediment bei Tangermünde* (Präsentiert auf dem 7. Magdeburger Gewässerschutzseminar in Budweis vom 22.10. bis 25.10.1996)
- A. Knöchel, H. Potgeter: *Ein einfaches System zum variablen Modifiereinsatz in der Kapillar-SFC* (Präsentiert auf der Tagung „Überkritische Fluide/Hochdruckextraktion-SFE-SFC-ASE“ vom 8.10. bis 9.10.1997 in Siegen)
- B. Anders, A. Knöchel, H. Potgeter, *Ein neuartiges Analysenverfahren zur Bestimmung quecksilberorganischer Verbindungen in Sedimenten unter Verwendung eines SFC-AFS-Systems*, (Präsentiert auf der „Analytica Conference 1998“ vom 21.04. bis 24.04.1996 in München).
- B. Anders, A. Knöchel, H. Potgeter, *Isolierung quecksilberorganischer Verbindungen aus Sedimenten mit Hilfe von überkritischem Kohlendioxid*, (Präsentiert auf der „Analytica Conference 1998“ vom 21.04. bis 24.04.1996 in München).

Vorträge auf Tagungen

- „Fraktionierung und Chromatographie von ROS-Material mit überkritischen Fluiden“
(Gehalten auf der Tagung „Refraktäre organische Säuren im Gewässer (ROSIG)“ in Freudenstadt vom 13.10 bis 14.10.95)
- „Entwicklung einer Kopplung zwischen SFC und Atomfluoreszenzspektrometer für die Analyse quecksilberorganischer Verbindungen“ (Gehalten auf der Tagung „Überkritische Fluide/Hochdruckextraktion-SFC-SFE-ASE“ vom 01.10. bis 02.10.1996 in Siegen)